ZUR CHEMIE DES TRIQUINACENS – PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNGEN, SUBSTITUTIONS- UND CYCLOADDITIONS-REAKTIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dieter Bosse
aus Göttingen

Göttingen 1976

ZUR CHEMIE DES TRIQUINACENS – PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNGEN, SUBSTITUTIONS- UND CYCLOADDITIONS-REAKTIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dieter Bosse
aus Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. A. de Meijere

Korreferent : Professor Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung : 30.4.1976

Meinem Lehrer, Herrn Professor
Dr. A. de Meijere danke ich herzlich
für die Problemstellung, für sein
stetiges Interesse und für zahlreiche
anregende Diskussionen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0050

INHALTSÜBERSICHT

		Seite
A.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
B.	ALLGEMEINER TEIL	
I.	Photochemische Isomerisierung des Triquinacens (3)	13
1.	Allgemeines	13
2.	Unsensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen	17
3.	Sensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen	24
4.	Diskussion der Ergebnisse	26
5.	Versuche zur thermischen und metallkatalysierten Umlagerung der Kohlenwasserstoffe (35) und (39)	33
6.	Photochemische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen (3)	39
7.	Ein unabhängiger Syntheseweg zum Barettan (35)	44
II.	Brückenkopfcarbeniumionen des Triquinacens	52
1.	Allgemeines	52
2.	Darstellung brückensubstituierter Triquinacene	56
2.1.	Darstellung der Brückenkopfchloride	56
2.2.	Darstellung der Brückenkopfalkohole	66
2.3.	Darstellung der Brückenkopfmethylether	69
2.4.	Darstellung des 1-Dimethylaminotriquinacens	72
2.5.	Versuche zur Darstellung von Brückenkopfolefinen des Triquinacens	73
3.	Freie Brückenkopfkationen des Triquinacen-Systems	79

		Seite
3.1.	Das 1-Triquinacenyl-Kation (8)	79
3.2.	Kationen aus 1,4-Dichlortriquinacen (89)	83
3.3.	Kationen aus 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)	88
3.4.	Diskussion der Ergebnisse	92
4.	Versuche zur Darstellung von Triquinacenyl- und Triquinacylkationen aus den Kohlenwasserstoffen	98
5.	Photochlorierung von endo-Dicyclopentadien. Ein möglicher Syntheseweg zu 10-substituierten Triquinacenen	102
III.	Triquinacen-Homologe	107
1.	Allgemeines	107
2.	Darstellung der homologisierten Triquinacene	111
3.	Unsensibilisierte Bestrahlung von exo-Monohomotriquinacen (20a)	118
4.	Katalytische Hydrierung von exo-Monohomotriquinacen (20a) und exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)	122
5.	Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Triquinacen (3) und seinen Homologen	129

		Seite
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	135
	Allgemeines	135
I.1.	Bestrahlung von Triquinacen (3)	137
1.1.	Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5,8-trien (3)	137
1.2.	Bestrahlung von Triquinacen	138
1.3.	Sensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen	141
1.4.	Hydrierung von Barettan (35)	141
1.5.	Darstellung von Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]-decan (37)	142
1.6.	Hydrierung von Pentacyclo[5.2.1.$o^{2,4}$.$o^{3,5}$.$o^{4,10}$]-dec-8-en (39)	142
2.	Versuche zur thermischen Umlagerung des Barettans (35)	143
3.	Versuche zur metallkatalysierten Umlagerung des Barettans (35)	143
4.	Versuche zur metallkatalysierten Umlagerung des Kohlenwasserstoffs (39)	144
5.	Photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen (3)	145
6.	Ein unabhängiger Syntheseweg zum Barettan (35)	148
6.1.	Hydrierung von Bishomocubanon (70)	148
6.2.	Darstellung des p-Tosylhydrazons von (68)	148
6.3.	Pentacyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{3,5}$.$o^{4,8}$]decan (73)	149
6.4.	Hydrierung disubstituierter Bishomocubanderivate	150
6.4.1	Hydrierung des Bishomocubandion-mono-ethylenketals (77)	151
6.4.2	Hydrierung des Bishomocubandions (78)	153

Seite

7. Darstellung der Tosylhydrazone 154

8. Thermische Zersetzung des Lithiumsalzes des Bistosylhydrazons 155

II. Brückenkopfcarbeniumionen des Triquinacens 156

1. Photochlorierung des Triquinacens 156

2. Darstellung von 1,4,7-Trichlortriquinacen 159

3. Darstellung der Brückenkopfalkohole 159

3.1. 1-Hydroxytriquinacen (92) 159

3.2. 1,4-Dihydroxytriquinacen (93) 160

3.3. Versuche zur Darstellung des 1,4,7-Trihydroxytriquinacens 161

4. Darstellung des Brückenkopfmethylether 162

4.1. 1-Methoxytriquinacen (96) 162

4.2. 1,4-Dimethoxytriquinacen (97) 163

4.3. 1,4,7-Trimethoxytriquinacen 164

5. Darstellung der Brückenkopfdimethylamine 165

6. Versuche zur Darstellung von Brückenkopfolefinen des Triquinacens 166

6.1. Umsetzung von 1-Chlortriquinacen mit Pyridin bei 210°C 166

6.2. Umsetzung mit Diazabicyloundecen 166

6.3. Umsetzung von 1-Chlortriquinacen (88) mit Kalium-tert-Butylat in tert-Butanol 167

6.4. Hydrierung von Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]dec-1(9),2-diens (103) 168

7. Darstellung der freien Brückenkopfcarbeniumionen 168

		Seite
7.1.	1-Triquinacenyl-Kation (8)	168
7.2.	Kationen aus 1,4-Dichlortriquinacen	170
7.3.	Kationen aus 1,4,7-Trichlortriquinacen	171
7.4.	Reaktionen der Carbeniumionen mit Natrium-methylat	172
7.5.	Umsetzung des 4,7-Dichlor-triquinacenyl-kations (112) mit Methanol/Kaliumcarbonat	174
7.6.	Umsetzung des 4,7-Dichlortriquinacenylkat-ions (112) mit Kohlenmonoxid	174
8.	Versuche zur Darstellung der Triquinacenyl-Kationen aus dem Kohlenwasserstoff	175
9.	Darstellung eines Brückenkopfkations des Triquinacans	177
10.	Photochlorierung von endo-Dicyclopentadien	178
11.	Methanolyse von 2-Chlor-endo-Dicyclopentadien	180
III.	Homologisierte Triquinacene	181
1.1.	Cyclopropanierung von Triquinacen (3) nach Gaspar und Roth	181
1.2.	Cyclopropanierung von Triquinacen nach Simmons-Smith	184
1.3.	Cyclopropanierung von exo,exo-Bishomotri-quinacen (21a) nach Gaspar und Roth	185
2.	Katalytische Hydrierung der homologisierten Triquinacene	186
2.1.	exo-Monohomotriquinacen (20a)	186
2.2.	exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)	187
2.3.	Dihydro- exo,exo-Bishomotriquinacen	190
3.	Bestrahlung von exo-Monohomotriquinacen (20a)	191

Seite

D. ZUSAMMENFASSUNG 193

E. SPEKTRENANHANG 197

F. LITERATURVERZEICHNIS 211

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abbildung :

1. Relative Solvolysegeschwindigkeiten der 8-Nitrobenzoate der Tricyclooctane und des 7-Nitrobenzoats des Norbornans 9

2. Relative Solvolysegeschwindigkeiten einiger tertiärer Bromide bei 25°C in 80 % Ethanol 52

3. Relative Solvolysegeschwindigkeiten einiger Brückenkopfchloride und des tert-Butylchlorids in 80 proz. Ethanol bei 25°C 53

4. Abspaltung von Kohlenmonoxid bei der Acylierung von Benzol mit tertiären Säurechloriden 90

5. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zwischen den π-Orbitalen in Dihydrotriquinacen und den σ-Orbitalen 131

6 - 37 ^{1}H-NMR-Spektren

38 - 39 ^{13}C-NMR-Spektren

40 - 45 IR-Spektren

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle :		Seite
1.	^{13}C-chemische Verschiebungen und ^{13}C-H-Kopplungskonstanten	20
2.	^{13}C-H-Kopplungskonstanten des Triquinacens	61
3.	Relative Ausbeuten an Chlortriquinacenen in Abhängigkeit vom Verhältnis Triquinacen/tert-Butylhypochlorit	64
4.	^{13}C-chemische Verschiebungen im 1-Triquinacenyl-Kation (8) und im Triquinacen (3)	93
5.	^{13}C-chemische Verschiebungen der Triquinacenyl-Kationen und des 1,4,7-Trichlortriquinacens	94
6.	Relative Ausbeuten an cyclopropanierten Triquinacenen	113
7.	^{1}H-NMR-Daten der cyclopropanierten Triquinacene	115
8.	^{1}H-chemische Verschiebungen der hydrierten Monohomotriquinacene	123
9.	^{1}H-chemische Verschiebungen der hydrierten exo,exo-Bishomotriquinacene	126
10.	Vertikale Ionisationspotentiale aus den PE-Spektren von Triquinacen, einigen Homotriquinacenen und Vergleichsverbindungen	133

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

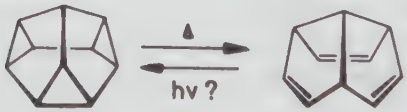
Für die konjugative Wechselwirkung von C=C-Doppelbindungen mit p- oder π-Elektronenzentren gibt es eine Fülle experimenteller Beweise. So führt z.B. die Ladungsdelokalisation im Allylkation [1] zu einer Gleichverteilung der positiven Ladung auf die terminalen Kohlenstoffatome. Im Butadien-1,3 findet man eine Erniedrigung der Grundzustandsenergie und eine Verkürzung der zentralen C-C-Einfachbindung gegenüber einem Vergleichssystem mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Beide Effekte sind zumindest teilweise [2,3] auf die elektronische Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen der beiden Doppelbindungen zurückzuführen.

Eine Wechselwirkung von π-Systemen mit p- oder π-Elektronenzentren wird aber auch dann beobachtet, wenn diese Zentren nicht direkt miteinander verbunden sind. Entsprechend einem Vorschlag von S. Winstein [4] bezeichnet man diesen Effekt als "Homokonjugation". Das wohl bekannteste Beispiel für eine "homokonjugative" Wechselwirkung zwischen zwei Doppelbindungen ist das Norbornadien (1) [5]. Die isolierten Ethyleneinheiten sind durch die starre Geometrie dieses bicyclischen Kohlenwasserstoffes räumlich so günstig zueinander angeordnet, daß eine teilweise Überlappung der π-Orbitale möglich ist. Dieses zeigt sich sowohl in den spektroskopischen wie auch in den chemischen Eigenschaften von (1). So findet man für die an sich isolierten C=C-Doppelbindungen eine extrem langwellige Absorption im UV-Spektrum [6]. Bei der UV-Bestrahlung isomerisiert (1) leicht zu

Quadricyclan (2) [7], das sich thermisch wieder in Norbornadien (1) umlagern kann [7,8].

(1) (2)

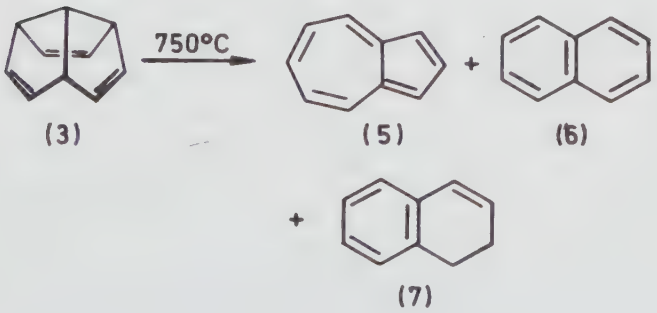
Auch im Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5,8-trien (3), genannt Triquinacen, sind drei Ethyleneinheiten im starren Molekülgerüst so fixiert, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich sein sollte. Triquinacen (3) ist von mehreren Arbeitsgruppen synthetisiert worden [9], die erste Darstellung gelang Woodward [9a] 1964 auf einem vielstufigen Weg.



(4) (3)

Besonders interessant ist die Bildung des Triquinacens (3) bei der sehr leicht verlaufenden thermischen Isomerisierung des Diademans (4) [9c] (Aktivierungsenergie 28 kcal/mol [10]).

Bei einer nennenswerten Wechselwirkung zwischen den drei Ethyleneinheiten im Triquinacen (3) sollte ähnlich wie im System Norbornadien (1) / Quadricyclan (2) die Rückreaktion (3) ⟶ (4) realisierbar sein. Die thermische Isomerisierung des Diademans (4) ist eine nach den Regeln der Orbitalsymmetrie-Erhaltung [11] erlaubte $[\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s]$-Cycloreversion. Auch die Umkehrung dieser Reaktion ist thermisch symmetrieerlaubt. Wegen des Spannungsenergieunterschiedes von (3) und (4) (> 15 kcal/mol) sollte die Aktivierungsenergie dieser Reaktion mindestens 43 kcal/mol betragen, d.h. die Rückreaktion (3) ⟶ (4) würde erst oberhalb 270°C rasch verlaufen. Jedoch ergibt sich aus der großen Energiedifferenz, daß in dem Gleichgewicht (3) ⇌ (4) selbst bei 1000 K nur etwa 0.05 % (4) neben (3) existieren kann. Bei derartig hohen Temperaturen treten zusätzlich andere Umlagerungen und Fragmentierungen des Triquinacens auf. So fanden Scott und Agopian [12] bei 750°C Azulen (5), Naphthalin (6) und 1,2-Dihydronaphthalin (7) als Thermolyseprodukte des Triquinacens.



(3) (5) (6) (7)

Photochemisch sollte sich dem Molekül (3) leichter die nötige Energie zuführen lassen. Die synchrone Photocycloaddi-

tion (3) ⟶ (4) ist zwar symmetrieverboten, sie sollte jedoch auch über einen Mehrstufenmechanismus zu Diademan (4) führen können.

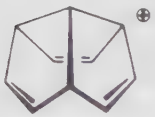
Diese photochemische Umkehrung der thermischen Isomerisierung des Diademans (4) ist aber nur dann möglich, wenn die räumlich benachbarten π-Orbitale der drei Ethyleneinheiten in (3) im angeregten Zustand miteinander in Wechselwirkung treten. Nach den Ergebnissen photoelektronenspektroskopischer Messungen [13] ist eine derartige Wechselwirkung schon für den Grundzustand nachgewiesen worden. Das gemessene Wechselwirkungsintegral β' = 0.35 - 0.40 eV ist zwar klein, es stellt aber nur einen unteren Grenzwert dar, da die Wechselwirkung der π-Orbitale über den Raum durch eine starke σ-π-Wechselwirkung überlagert ist. Die an dieser Wechselwirkung beteiligten σ-Orbitale sind überwiegend in den C-H-Bindungen der Brückenkopfpositionen lokalisiert.

Auch p-Orbitale anstelle der C-H-Bindung sollten mit dem π-System in Wechselwirkung treten können. Entfernt man formal die Elektronen aus diesen "p-Orbitalen", d.h. geht man zu Carbokationen an den Brückenkopfpositionen des Triquinacens (3) über, so sollten diese Carbeniumion-Zentren durch Wechselwirkung mit dem π-System gegenüber einem Vergleichssystem ohne Wechselwirkung stabilisiert sein.

Da das Triquinacen-Gerüst zwei verschiedene Arten von Brückenkopfpositionen enthält, sind auch zwei Typen von Brückenkopfcarbeniumionen denkbar: Im klassischen Sinne wäre das 1-Triquinacenyl-Kation (8) ein allylstabilisiertes Brückenkopfcarbeniumion. Derartige allylstabilisierte Brükkenkopfcarbeniumionen sind bisher unbekannt.

Da aber im Kohlenwasserstoff (3) eine Wechselwirkung zwischen allen drei Ethyleneinheiten vorhanden ist, sollte sich auch im 1-Triquinacenyl-Kation (8) die Wechselwirkung zwischen Carbeniumionzentrum und π-System über alle Doppel-

dungseinheiten erstrecken.



(8)

(8a)

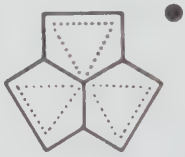
Die positive Ladung wäre dann über sieben Zentren verteilt. Das dieser Anordnung zugrunde liegende System ist das Tropylium-Ion [14]. Sein aromatisches Ringsystem ist in (8) zwischen den Positionen 3 über 5 bzw. 6 und 8 durch eingeschobene Methylenbrücken unterbrochen. Entsprechend einem Vorschlag von Winstein [15] wird ein derartiges Kation wie (9) als 1,3-Bishomotropyliumion bezeichnet.

(9)

Das 1-Triquinacenylkation (8a) wäre also im nicht klassischen Sinne ein überbrücktes 1,3-Bishomotropyliumion. Nicht überbrückte Systeme wie (9) wurden bereits dargestellt und ihr "homoaromatischer Charakter" NMR-spektroskopisch nachgewiesen [16].

Der zweite Typ von Brückenkopfcarbeniumion entsteht, wenn in 10-Position des Triquinacengerüsts eine positive Ladung generiert wird. Auch für das 10-Triquinacenylkation (10) sollte eine Wechselwirkung mit dem π-System im Sinne von (10b) zu einer Stabilisierung gegenüber der Struktur (10a) mit lokalisierter Ladung führen.

(10a)



(10b)

Die positive Ladung wird in (10b) in jedem Cyclopenten-Ring über drei Zentren verteilt. Formal entspricht das π-System eines derartigen 4-Cyclopentenyl-Kations dem π-System des Cyclopropenyliumions. Wendet man auch hier die Terminologie von S. Winstein [15] an, so ist das 10-Triquinacenyl-Kation (10b) ein dreifaches Bishomocyclopropenylium-Ion. Bishomocyclopropenylium-Ion-Einheiten konnten bereits in einigen bicyclischen Carbeniumionen nachgewiesen werden. So läßt

(11) (12) (13)

sich die außerordentlich hohe solvolytische Reaktivität der

7-anti-Norbornenyl-Derivate (11) nur mit dem intermediären Auftreten eines besonders stabilen Kations des Typs (12) erklären [17]. Auch dem aus dem Tricyclus (13) generierten Kation wird die Struktur (12) zugeschrieben [18].

Die zur Klassifizierung der Triquinacenylkationen verwendete Terminologie von S. Winstein [15a] beschreibt ein allgemeines Prinzip. Formal erhält man jeweils eine "Homo"-Verbindung aus ihren aromatischen Analogen, indem man Methylenbrücken anstelle von Einfachbindungen, Cyclopropanringe anstelle von Doppelbindungen oder beides gleichzeitig in eine der Kekulé-Strukturen eines aromatischen Moleküls einbaut.

Weitere "homoaromatische" Ionen des Triquinacens resultieren demnach, wenn man zusätzlich formal die Doppelbindungen durch Cyclopropanringe ersetzt. So erzeugt man aus dem überbrückten Bishomotropyliumion (8) das

(14a)

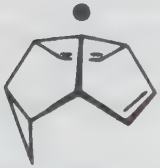
(14b)

1,2,3-Trishomotropyliumion (14). Trishomotropyliumionen sind bisher unbekannt.

Die anisotrope Elektronenverteilung im Dreiring bedingt, daß nur bei einer bestimmten räumlichen Anordnung eine starke Wechselwirkung mit benachbarten Zentren möglich ist [19,20]. Da die Elektronendichte nur in der Ringebene groß ist, müssen Cyclopropanring und ein benachbartes p- oder π-Orbital parallel oder nahezu parallel zueinander

angeordnet sein. Stehen sie senkrecht zueinander, verschwindet die Wechselwirkung vollständig. Deshalb sollte auch nur ein exo-orientierter Dreiring in (14) mit dem benachbarten Divinylcarbeniumion wechselwirken und eine cyclische Elektronendelokalisation wie in (14b) ermöglichen.

Auch aus dem 10-Triquinacenyl-Kation (10) läßt sich ein weiteres homoaromatisches Kation herleiten.



(15a)

(15b)

Ersetzt man in (10) ein oder mehrere C=C-Doppelbindungen durch Cyclopropanringe, so resultieren Carbeniumionen mit den Strukturmerkmalen von Trishomocyclopropenylium-Ionen. Auch hier muß, um eine möglichst große Wechselwirkung zu erzielen, der Cyclopropanring eine bestimmte Konfiguration einnehmen. So sollte in (15) nur bei endo-orientiertem Dreiring eine Wechselwirkung möglich sein.

Carbeniumionen mit den Strukturmerkmalen eines Trishomocyclopropenylium-Ions sind bereits dargestellt worden. Die durch die Wechselwirkung bedingte höhere Stabilität wurde indirekt durch Messung der Solvolysegeschwindigkeit geeigneter Derivate bestimmt. Im allgemeinen geht man davon aus, daß die Solvolysegeschwindigkeit ein Maß für die Stabilität des intermediär gebildeten Carbeniumions ist. So fanden Tanida [21a] und Battiste [21b], daß das p-Nitrobenzoat des endo,anti-Tricyclooctans (16) 10^{14} mal schneller

solvolysiert als das entsprechende exo-Isomere (18).

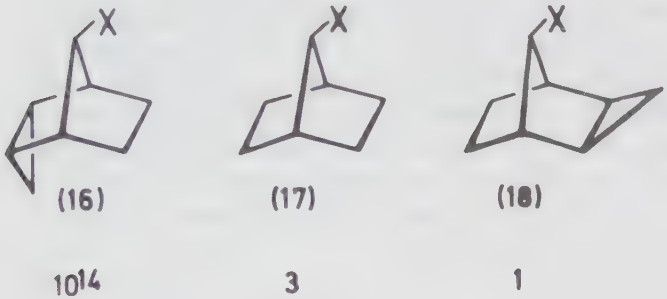


Abb. 1 Relative Solvolysegeschwindigkeiten der 8-Nitrobenzoate der Tricyclooctane und des 7-Nitrobenzoats des Norbornans

Da außer elektronischen alle anderen Faktoren in beiden Isomeren konstant gehalten wurden, kann eine derartig große Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit nur durch das Auf-

treten eines besonders stabilisierten Zwischenprodukts, des Kations (19), erklärt werden. (19) besitzt alle Struktur-

merkmale eines Trishomocyclopropenylium-Ions.

Auch die neutralen Spezies, die man durch Ersatz eines oder mehrerer Doppelbindungen im Triquinacen (3) durch Cyclopropanringe erhält, stellen Modellverbindungen zum Studium der Homokonjugation dar. Wendet man auch hier die obigen Betrachtungen über die Stereochemie des Dreirings an, so sollten nur exo-anellierte Cyclopropanringe mit dem π-System räumlich benachbarter Doppelbindungen oder mit anderen Dreiringen in homokonjugative Wechselwirkung treten können.

(20)

(21)

(22)

Von besonderem Interesse ist das dreifach homologisierte Triquinacen (22). Bei konsequenter Anwendung des Homoaromatizitätsprinzips ist (22) das überbrückte Analoge des Hexahomobenzols (24) [22]. Wie bisher schon am Beispiel des Trishomobenzols (23) und des überbrückten Trishomobenzols, Triquinacen (3), gezeigt werden konnte, sind die Wechselwirkungseffekte so klein, daß sie nur mit Hilfe

der Photoelektronenspektroskopie [13,23] erfaßt werden können.

(23)

(24)

Aus den photoelektronenspektroskopischen Daten berechnete Heilbronner [23] z.B. die Delokalisierungsenergie des Trishomobenzols (24) zu 2,4 kcal/mol. Dieser Wert ist zu klein, um ihn im Verhältnis zur im Molekül vorhandenen Spannungsenergie mit den üblichen chemischen und physikalischen Methoden zu erfassen. Da in den homologisierten Triquinacen (20-22) keineswegs größere Effekte erwartet werden, sollte auch hier die Photoelektronenspektroskopie die einzige Methode zum Nachweis derartiger homoaromatischer Eigenschaften sein.

Ziel dieser Arbeit war es also die folgenden Problemkreise zu untersuchen:

1. Läßt sich die thermische Isomerisierung des Diademans zu Triquinacen photochemisch umkehren?

2. Werden kationische Zentren an den Brückenkopfpositionen des Triquinacen-Systems stabilisiert?

3. Sind ähnliche Effekte auch für Homotriquinacene zu erwarten?

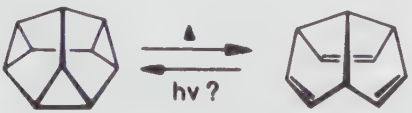
4. Ist das Trishomotriquinacen ein überbrücktes Hexahomobenzol?

B. ALLGEMEINER TEIL

I. Photochemische Isomerisierung des Triquinacens (3)

1. Allgemeines

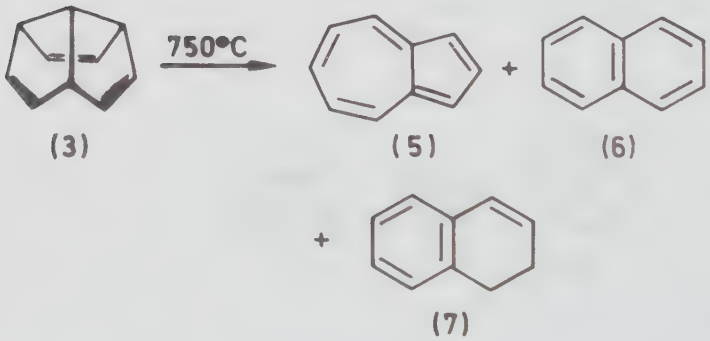
Die mit einer Aktivierungsenergie von nur 28 kcal/mol [10] verlaufende thermische Isomerisierung des Diademans (4) [9c] führt zum thermodynamisch erheblich stabileren Triquinacen (3). Man kann diese Reaktion als eine nach den Regeln der Orbitalsymmetrie-Erhaltung [11] erlaubte $[_{\pi}2_s+_{\pi}2_s+_{\pi}2_s]$-Cycloreversion auffassen. Bei der Umkehrung dieser Reaktion, d.h. der thermischen intramolekularen Cycloaddition der drei C=C-Doppelbindungen im Triquinacen-System zu dem Gerüst des Diademans (4), handelt es sich um einen ebenfalls Symmetrie-erlaubten Prozeß.



(4) (3)

Während dieser Reaktion werden drei Doppelbindungen in drei Cyclopropanringe umgewandelt. Aus den bekannten Spannungsenergien des Ethens (22 kcal/mol [24]) und des Cyclopropans (27 kcal/mol [25]) läßt sich abschätzen, daß die Spannungsenergie des Diademans (4) mindestens 15 kcal/mol höher als die des Triquinacens sein sollte. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (3) ⟶ (4) ist des-

halb auch mindestens 15 kcal/mol höher als die der Hinreaktion, d.h. sie beträgt mindestens 43 kcal/mol. Die Rückreaktion (3) ⟶ (4) würde deshalb erst oberhalb 270°C rasch verlaufen. Jedoch ergibt sich aus der großen Energiedifferenz, daß bei 1000 K das Gleichgewicht (3) ⇌ (4) nur zu etwa 0,05 % auf der Seite von (4) liegt. Zusätzlich muß bei diesen Temperaturen die Bildung von Diademan mit anderen Umlagerungs- und Zerfallsreaktionen konkurrieren. So fanden Scott und Agopian [12] bei der Thermolyse des Triquinacens im Hochdruckbereich bei 750°C neben nicht umgesetzten (3) Azulen (5), Naphthalin (6) und 1,2-Dihydronaphthalin (7).



Photochemisch ließe sich dem Molekül (3) leicht die nötige Energie zuführen, jedoch müßte Diademan (4) dann nach einem Mehrstufenmechanismus gebildet werden. Die photochemisch symmetrieerlaubten $[\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_a]$- und $[\pi^2_a + \pi^2_a + \pi^2_a]$-Cycloadditionsprozesse scheiden im starren Triquinacenmolekül aus sterischen Gründen aus.

Für einen Reaktionsweg nach einem Mehrstufenmechanismus bietet der Tricyclus (3) geradezu ideale Voraussetzungen. H.E. Zimmermann [26] fand, daß 1,4-Pentadiene photochemisch sehr leicht zu Vinylcyclopropanen umlagern.

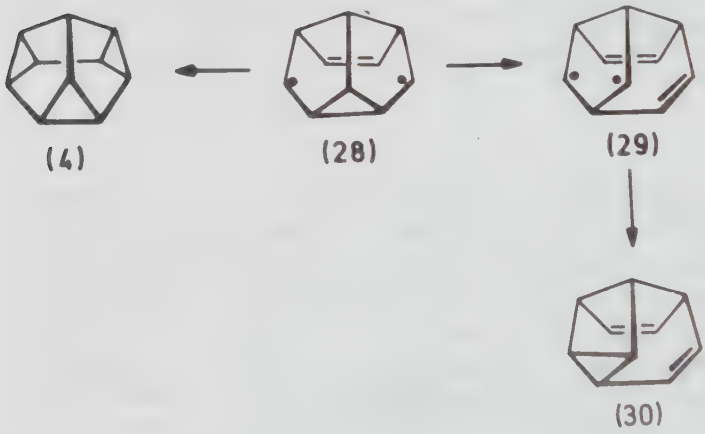
Er fand weiter, daß dieses Reaktionsverhalten ein allgemeines Prinzip darstellt. So ist es ohne weiteres möglich, eine C=C-Doppelbindung durch eine Carbonylgruppe [27] oder einen Phenylring [28] zu ersetzen. Da man diesen Reaktionstyp immer dann findet, wenn zwei π-Systeme an ein sp^3-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden sind, nannte Zimmermann [26] diese Reaktion Di-π-Methan-Umlagerung und Systeme dieser Art Di-π-Methansysteme. In einer qualitativen Beschreibung stellt sich der Reaktionsverlauf folgendermaßen dar:

(25) (26) (27)

1,4-Pentadiene lagern nach Lichtanregung zu Diradikalen

der Struktur (25) um. (25) isomerisiert über (26) zu dem Vinylcyclopropan (27). Spezies, wie die während des Reaktionsverlaufs skizzierten Diradikale müssen nicht notwendigerweise Zwischenstufen sein.

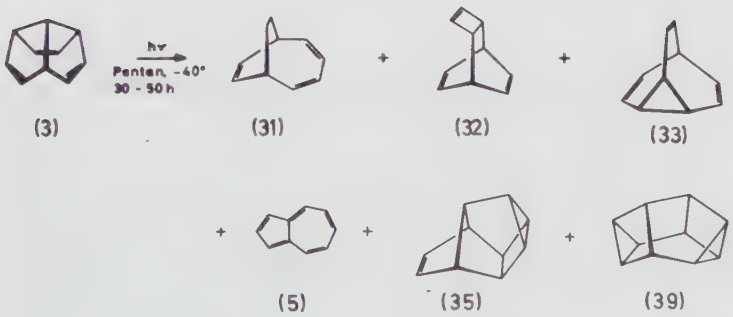
Das Triquinacenmolekül enthält drei derartige Di-π-Methan-Systeme. Eine Di-π-Methan-Umlagerung von (3) würde in der ersten Stufe zu dem Diradikal (28) führen.



Das Diradikal (28) könnte auf verschiedenen Wegen weiterreagieren: Die Cycloaddition an die räumlich günstig angeordnete dritte Doppelbindung des Ausgangsmoleküls würde zu Diademan (4) führen. Nimmt die Reaktion dagegen den Verlauf einer normalen Di-π-Methan-Umlagerung, so würde das Diradikal (29) entstehen. Rekombination dieses 1,3-Diradikals führt dann zu dem bisher unbekannten Kohlenwasserstoff (30), der ebenfalls noch ein Di-π-Methan-System enthält und sich weiter umlagern kann.

2. Unsensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen (3)

Zur experimentellen Überprüfung dieser Überlegungen wurden 0.3-0.8 prozentige Lösungen von Triquinacen (3) in Pentan bei -40°C in einer Fallfilm-Umlaufapparatur durch einen Quarztauchkühler mit einer 150 Watt Quecksilber-Mitteldrucklampe bestrahlt. Nach 30-50 Stunden hatten sich 39-45 % des Ausgangsmaterials umgesetzt. Neben polymerem Material ließen sich im Reaktionsgemisch acht neue Komponenten nachweisen. Durch wiederholte präparative Gaschromatographie an verschiedenen Phasen gelang es, sieben Komponenten rein zu isolieren und NMR- sowie massenspektrometrisch zu charakterisieren.



Dabei handelte es sich um die drei bereits bekannten $(CH)_{10}$-Isomeren Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (31) [29] (rel. Anteil 9 %), Tricyclo[4.2.2.$o^{2,5}$]deca-3,7,9-trien (32) [30] (rel. Anteil 6 %) und Bullvalen (33) [31] (5 %) sowie die $C_{10}H_8$-Kohlenwasserstoffe Naphthalin (6) (3 %) und Azulen (5) (Spur).

Die fünf bekannten Kohlenwasserstoffe wurden zusätzlich durch Vergleich mit authentischen Proben, Bullvalen außerdem durch ein Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum bei 130°C und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (31) durch seine thermische Umlagerung [32] zu Naphthalin (6) und Bicyclo[4.2.2]-deca-2,4,7-trien (34) charakterisiert.

(31) (34) (6)

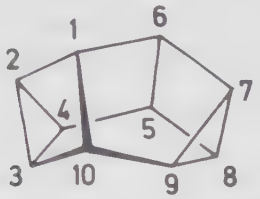
Die zwei Hauptprodukte waren nach massenspektrometischer Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls Isomere der Summenformel $C_{10}H_{10}$.

Dem einen Hauptprodukt (rel. Anteil: 49 %) kommt auf Grund seines ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrums die Struktur des Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decans (35) (Barettan*) zu. Wegen der C_2-Symmetrie des Moleküls sollte man im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung fünf Signale gleicher Intensität erwarten. Gefunden werden vier Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 4:2:2:2 und zwar bei τ = 7.13 (m,4H,H^{1,6},H^{5,10}); τ = 8.11 (m,2H,H^{3,8}); τ = 8.47 (m,2H,H^{2,7}); τ = 9.03 (m,2H,H^{4,9}). Die Zuordnung der verschiedenen Sig-

---

* Da seine Molekülgestalt an eine mützenartige Kopfbedeckung erinnert, wurde dieser neue Kohlenwasserstoff in unserem Arbeitskreis "Barettan" genannt.

nale wird durch die ^{1}H-NMR-Spektren entsprechender Vergleichsverbindungen gestützt [33,34,35]. Eine weitere Bestätigung für die vorgeschlagene Struktur ergibt sich aus Doppelresonanzexperimenten:



Strahlt man die Frequenz des Signals bei τ = 7.13 ein, so verändern sich alle Signale, jedoch entsprechen sie auch dann nicht einem Kopplungsschema 1. Ordnung. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten kann nur dann gegeben werden, wenn man dieses Signal den Protonen $H^{1,6}$ und $H^{5,10}$ zuordnet, in allen anderen Fällen sollte eines der verbleibenden drei Signale in ein Dublett übergehen. Man findet aber nur Kopplungsaufspaltungen höherer Ordnung, die auf das Vorhandensein von jeweils noch zwei weiteren Kopplungen pro Proton hinweisen.

Dasselbe Doppelresonanzexperiment stützt auch die Zuordnung der Protonen $H^{2,7}$ und $H^{3,8}$. Das Signal bei τ = 8.47 ist bei Auswertung nach erster Ordnung in ein doppeltes Dublett mit J = 5.5 Hz und J = 4.5 Hz aufgespalten. Das Signal bei τ = 8.11 läßt eine ähnliche Kopplungsaufspaltung vermuten. Es handelt sich um ein Drei-Linien-System, dessen mittlere Linie verbreitert ist. Die Gesamtbreite dieses Systems beträgt nur 10 Hz. Die Betrachtung von Molekülmodel-

len zeigt, daß die vicinale Kopplungskonstante $J_{H^3-H^4}$ kleiner sein sollte als $J_{H^2-H^3}$, da vicinale Kopplungskonstanten bekanntlich mit abnehmender Ringgröße [36] wachsen.

Der endgültige Beweis für die postulierte Struktur wurde durch die Aufnahme eines ^{13}C-NMR-Spektrums erbracht. Im protonenrauschentkoppelten Spektrum wurden fünf Signale bei δ = 14.39; 19.10; 24.24; 36.83 und 52.66 ppm gefunden, wie man es auf Grund der Molekülsymmetrie (C_2) erwarten würde. Die chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit den erwarteten Werten überein.

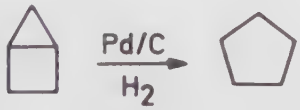
Auch das nicht entkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum verifiziert die vermutete Struktur. Jedes Signal ist durch ^{13}C-H-Kopplungen in ein Dublett aufgespalten, das heißt, es handelt sich wirklich um ein Molekül, das nur aus CH-Einheiten aufgebaut ist. Die gefundenen Werte der ^{13}C-H-Kopplungskonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten für vergleichbare Struktureinheiten (siehe Tabelle 1)

Tab. 1: ^{13}C-chemische Verschiebungen und ^{13}C-H-Kopplungskonstanten von Barettan (35)

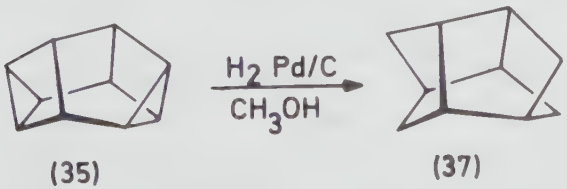
Zuordnung	^{13}C-chem.Versch. [ppm][a]	J(^{13}C-H) [Hz]	Vergleichswerte [Hz]
C^2, C^6	14.39	179	178,5[37] 175[38]
C^4, C^{10}	19.10	163	162[39] 160,5[40]
C^3, C^7	24.24	183	178,5 175
C^1, C^5	36.83	143	136[41]
C^9, C^8	52.66	149	136[41]

a) relativ zu Tetramethylsilan

Zusätzlich konnte die Struktur des Barettans (35) auch auf chemischem Wege bewiesen werden. Schon A. Criegee und A. Rimelin [42] fanden, daß sich Bicyclo[2.1.0]pentan (36) sehr leicht katalytisch zu Cyclopentan hydrieren läßt. Dieses gilt im besonderen Maße für Bicyclopentaneinheiten, die in bi- und tricyclische Systeme eingebaut sind [43,44,45]. Schon die Bedingungen für die Hydrierung einer isolierten C=C-Doppelbindung reichen bei der Hydrierung der Bicyclopentane aus.



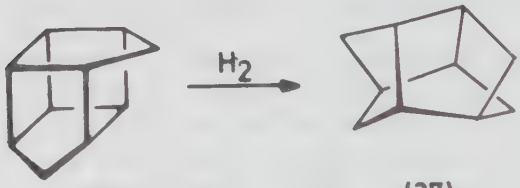
Auch Barettan (35) nahm bei Normaldruck und Raumtemperatur über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle in Methanol zwei Äquivalente Wasserstoff auf. Dieses Verhalten deckt sich mit der Voraussage aus dem Strukturvorschlag, wonach das Molekül zwei Bicyclopentaneinheiten enthält.



(35) (37)

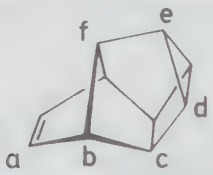
Bei dem aus der Hydrierung resultierenden Produkt handelt

es sich um das bereits bekannte [46,47] Tetracyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{4,8}$]decan (37). Durch massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung wurde seine Summenformel $C_{10}H_{14}$ bestätigt. Nach seinem NMR-Spektrum und seinem gaschromatographischen Verhalten war es identisch mit einer aus Bishomocuban (38) gewonnenen authentischen Probe [47].



(38) (37)

Das zweite Hauptprodukt (26 %) war auf Grund seines NMR- und Massenspektrums ebenfalls ein zur Zeit dieser Untersuchungen unbekannter $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoff, ihm wurde die Struktur eines Pentacyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{3,5}$.$0^{4,10}$]decens (39) zugeordnet.

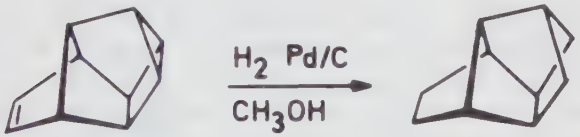


(39)

Sein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Absorptionen bei τ = 4.56 (A_2-Teil eines A_2X_2-Systems, $2H^a$), τ = 7.11 (m,H^f), τ = 7.22 (m,$2H^b$), τ = 7.84 (dt,$2H^d$), τ = 7.99 (m,$2H^c$),

τ = 8.79 (m,H^e). Dieser Kohlenwasserstoff wurde mittlerweile von zwei Arbeitsgruppen auf unabhängigen Wegen synthetisiert [48,49].

Ähnlich wie im Barettan (35) sollte sich auch die in diesem Molekül vorhandene Bicyclopentaneinheit zusammen mit der C=C-Doppelbindung sehr leicht hydrieren lassen. In Übereinstimmung mit der aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum abgeleiteten Struktur nahm die Verbindung (39) sehr rasch bei der katalytischen Hydrierung 2 mol Wasserstoff auf.



(39) (40)

Das NMR-Spektrum des Hydrierungsproduktes (40) mit Signalen bei τ = 7.72 - 8.24 (m,7H); 8.46 - 8.82 (m,6H) und 9.08 - 9.20 (m,1H) und sein massenspektrometrisch ermitteltes Molekulargewicht von 134 können als weiteres Indiz für die vorgeschlagene Struktur (39) des neuen Kohlenwasserstoffs angesehen werden.

3. Sensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen (3)

Nach Zimmermann [50] reagieren polycyclische Kohlenwasserstoffe in einer Di-π-Methan-Umlagerung über dem Triplett-Zustand, offenkettige dagegen über den Singulett-Zustand. So entsteht z.B. aus Barrelen (41) [51] nur bei der sensibilisierten Anregung [52] über einen Di-π-Methan-Mechanismus das Semibullvalen (42), bei der direkten Bestrahlung dagegen bildet sich Cyclooctatetraen.

(41) (42)

Da auch im Triquinacen (3) Di-π-Methan-Systeme vorhanden sind, sollte auch (3) bei Gültigkeit dieser Struktur-Multiplizitäts-Beziehung bei der sensibilisierten Bestrahlung über einen Di-π-Methan-Mechanismus umlagern.

Deshalb wurde Triquinacen (3) bei -40°C in Aceton durch einen Pyrex-Tauchschacht mit einer 150 Watt Quecksilber-Mitteldrucklampe 16 Stunden bestrahlt. Aceton wurde als Sensibilisator gewählt, weil seine Triplettenergie (78 kcal/mol [53]) ausreichen sollte, um Triquinacen anzuregen. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Zu keinem Zeitpunkt der Bestrahlung konnten Isomerisierungsprodukte des Triquinacens nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte neben polymeren Material nur 50 % des eingesetzten Triquinacens (3) zurückgewonnen werden.

Für dieses negative Versuchsergebnis sind mehrere Gründe verantwortlich zu machen. Einmal könnte die Triplettenergie des Acetons nicht ausreichend sein, um Triquinacen (3) anzuregen. Dieses wäre verwunderlich, da die bisherigen experimentellen Daten (UV- und PE-Spektrum) auf eine Wechselwirkung zwischen den Ethyleneinheiten hindeuten. Die Triplettenergie des Triquinacens (3) sollte also niedriger als die einer isolierten C=C-Doppelbindung sein. Für die Triplettanregung isolierter C=C-Doppelbindungen sind Sensibilisatoren wie z.B. Toluol (Triplettenergie 82,3 kcal/mol [54]) notwendig.

Hat aber die Triplettenergie des Acetons ausgereicht, um das Triquinacenmolekül anzuregen, dann ist bevorzugt Reaktion entweder mit anderen Triquinacenmolekülen oder mit dem Lösungsmittel eingetreten. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen sollte es möglich sein, das Ausmaß dieser unerwünschten Nebenreaktionen zu vermindern. Dabei sollte die Konzentration an (3) verringert und nicht in Aceton als Lösungsmittel gearbeitet werden. Erst dann ist die Frage zu beantworten, ob Triquinacen (3) bei der Triplettanregung zu den Produkten einer Di-π-Methan-Umlagerung reagiert.

Zu diesem Zeitpunkt läßt sich lediglich vermuten, daß die mittlere Lebensdauer des Triplett-angeregten Triquinacens so groß ist, daß bevorzugt intermolekulare Reaktionen stattfinden.

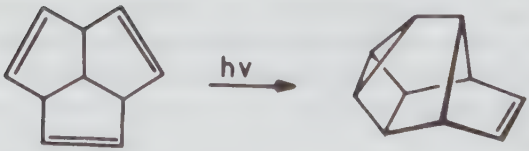
4. Diskussion der Ergebnisse

Durch die oben geschilderten Versuche konnte gezeigt werden, daß unter Photolysebedingungen die Rückreaktion von Triquinacen (3) zu Diademan (4) nicht zu realisieren ist.

An der rohen Reaktionslösung wurde gaschromatographisch durch Koinjektion mit einer authentischen Probe nachgewiesen, daß bei der Photolyse von (3) Diademan (4) mit Sicherheit nicht bebildet worden ist.

Die Bildung der beiden neuen $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffe ist nach bekannten Mechanismen zu erklären. Wie P.K. Freemann [55] gezeigt hat, läßt sich das Bicyclo[3.3.0]-octa-2,8-dien (43) zu einem Tetracyclus des Typs (44) cyclisieren.

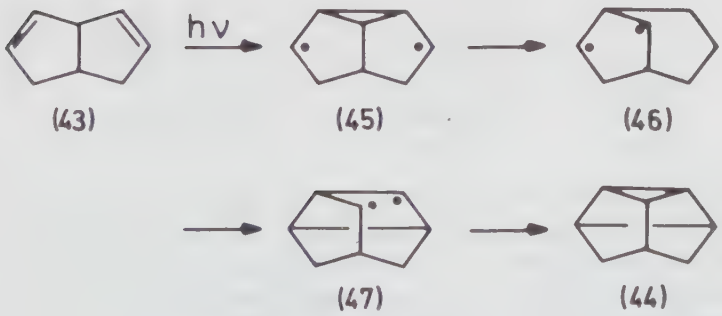
(43) (44)



(3) (39)

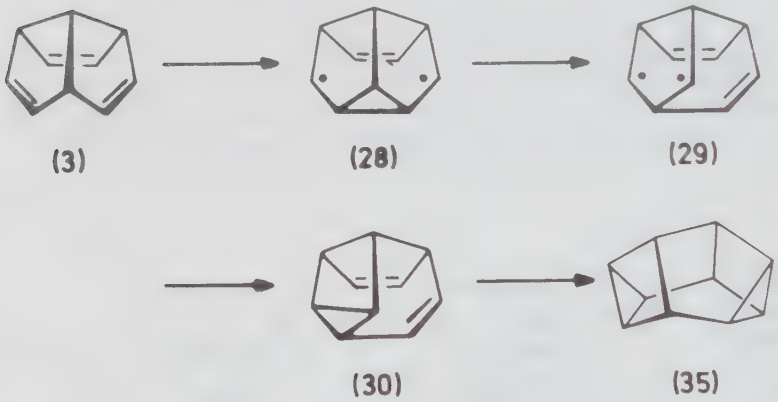
Faßt man Triquinacen (3) als ein Bicyclo[3.3.0]octadien mit ankondensiertem Cyclopentenring auf, dann ist die Bildung des Kohlenwasserstoffs (39) ohne weiteres ver-

ständlich. Diese formale [2+2]-Cycloaddition ist aber, wie von H. Hart [56] gezeigt wurde, weder als konzertierte noch als zweistufige [2+2]-Cycloaddition zu erklären. Für eine direkte Wechselwirkung im angeregten Zustand, die Voraussetzung für einen Ringschluß zu einem Cyclobutan, sind die Doppelbindungen in einem 1,4-Diolefin der Struktur (43) viel zu weit voneinander entfernt. Auch für das Triquinacen, in dem der intramolekulare Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C-3 und C-8 3.852 Å beträgt [57], trifft dies zu. Mechanistische Untersuchungen an Bicyclo[3.3.0]octadienen [56] weisen darauf hin, daß sich die Bildung des Cycloaddukts (44) zwanglos über einen Di-π-Methan-Mechanismus erklären läßt.



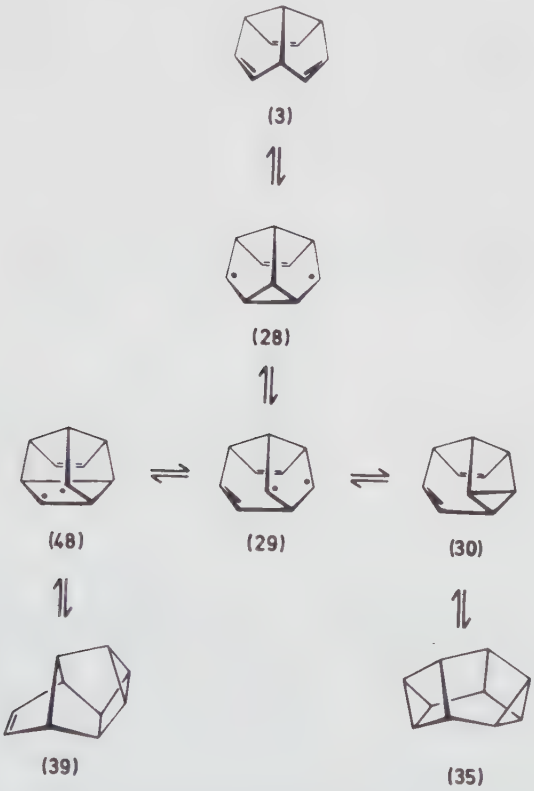
Lichtanregung des Bicyclooctadiens (43) führt zu dem Diradikal (45), das unter Ringöffnung zu (46) umlagern kann. Im Diradikal (46) sind Doppelbindung und Radikalzentren sehr viel näher als in (43) angeordnet. Cyclobutan-Ringschluß führt jetzt zum Diradikal (47), das zu dem Bicyclopentanderivat (44) cyclisieren kann.

Die Bildung des Barettans (35) aus Triquinacen (3) bestätigt diese Überlegungen, denn sie ist nur über eine Di-π-Methan-Umlagerung mit ausschließender [2+2]-Cycloaddition denkbar, wobei für die [2+2]-Cycloaddition wieder das oben Gesagte gilt. So führt die Lichtanregung des Triquinacens (3) in der ersten Stufe zu dem Diradikal (28).



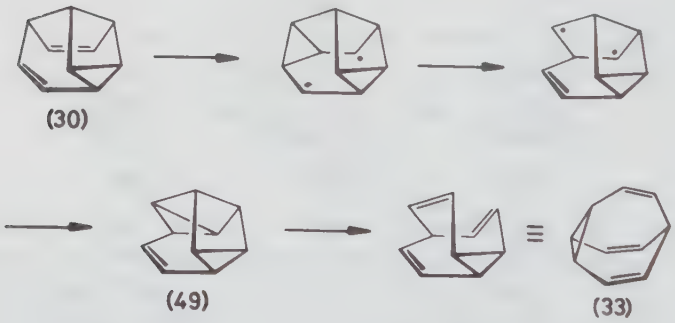
(28) isomerisiert über (29) zu dem Kohlenwasserstoff (30), der unter [2+2]-Cycloaddition zu Barettan (35) umlagert. Das primär entstehende Produkt (30) konnte bisher nicht aufgefunden werden. Nach allen Kenntnissen über die thermische Umlagerung [58,59] von Bicyclopentanderivaten sollte (30) nur wenig empfindlicher sein als Barettan (35); jedoch kann man vermuten, daß es bevorzugt in einem zweiten Photolyseschritt weiter reagiert. Das in (30) vorhandene Vinylcyclopropansystem hat mit Sicherheit eine längerwellige Absorption und damit einen erheblich größeren Extinktionskoeffizienten oberhalb 200 nm als Triquinacen (3) (ε_{200} = 6000) [9a] selbst, so daß es bei der Bestrahlung leichter angeregt wird als dieses und bevorzugt weiterre-

agieren kann. Die Bildung beider Hauptprodukte ist also über einen gemeinsamen Weg denkbar: Nach Lichtanregung des Triquinacens (3)



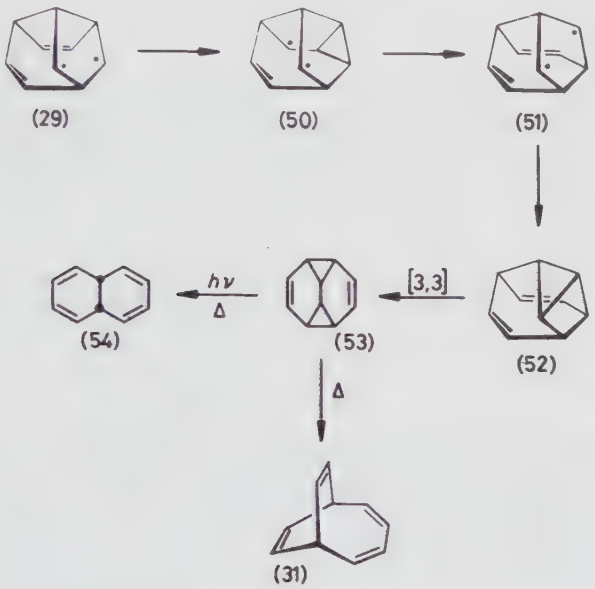
erfolgt Ringschluß zum Diradikal (28) und Umlagerung zu (29). Dieses Diradikal (29) kann entweder mit der im Molekül vorhandenen Doppelbindung zu dem Produkt einer [2+2]-Cycloaddition (39) reagieren, oder es cyclisiert in einer normalen Di-π-Methanumlagerung zu (30), das dann nach Aufnahme eines zweiten Lichtquants zu Barettan (35) umlagert.

Es verwundert, daß zwar im ersten Schritt sowohl das Produkt einer Di-π-Methanumlagerung als auch das einer [2+2]-Cycloaddition erhalten wird, im zweiten Quantenprozess aber scheinbar nur [2+2]-Cycloaddition stattfindet, denn das Produkt einer zweiten Di-π-Methanumlagerung (49) konnte nicht nachgewiesen werden. (49), das bereits von M. Jones jr. [60] als Zwischenprodukt bei der Photoumlagerung des Bullvalens (33) postuliert wurde, sollte mit seiner gespannten Bicyclo[2.2.0]hexaneinheit thermisch sehr instabil sein und daher leicht weiter umlagern. Tatsächlich wurde das Bullvalen (33) als mögliches Produkt der Thermolyse von (49) unter den restlichen Photolyseprodukten des Triquinacens aufgefunden.



Die Entstehung der weiteren Produkte Bicyclo[4.2.2]decatetraen (31), Tricyclo[4.2.2.$o^{2,5}$]decatrien (32) und Naphthalin läßt sich ebenfalls über das intermediäre Diradikal (29) erklären. Eine Umlagerung von (29) sollte nicht nur zu (30) sondern auch zu (50) möglich sein. Ringöffnung der Cyclopropylcarbinylradikal-Einheit in (50) würde zum Diradikal (51)

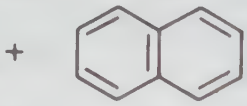
führen, das dann zum Kohlenwasserstoff (52) cyclisieren kann.



Dieses Molekül enthält ein cis-Divinylcyclobutan-System in der für eine Cope-Umlagerung [61] idealen Konformation. Aus (52) sollte daher sehr leicht irreversibel Tetracyclo[4.4.0.$0^{2,10}$.$0^{5,7}$]decadien (53) [62] entstehen, das unter den verwendeten Bedingungen (Temperaturen um -40°C) sofort zu Bicyclo[4.2.2]decatetraen (31) und 9,10-Dihydronaphthalin (54) umlagert. Bicyclo[4.2.2]decatetraen kann unter den Photolysebedingungen zu Naphthalin und Tri-

cyclo[4.2.2.$o^{2,5}$]decatrien (32) und Bullvalen (33) weiter reagieren [63].

(31) (32) (33)



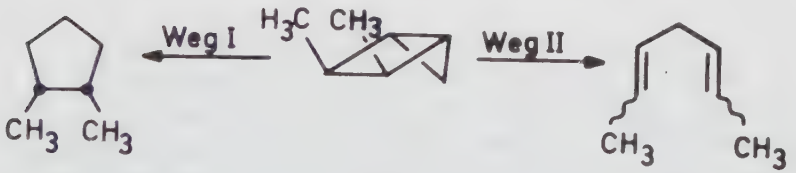
(6)

Es sollte möglich sein, bei Temperaturen unter -90°C in der Photolyselösung auch den Kohlenwasserstoff (45) nachzuweisen.

Rein theoretisch [64] gibt es 91 Möglichkeiten, ein Molekül aus CH-Einheiten so aufzubauen, daß alle Einheiten drei Bindungen zu ihren Partnern bilden. Mit Barettan (35) und (39) sind jetzt 23 der theoretisch möglichen 91 $(CH)_{10}$-Valenzisomeren bekannt. Unter den $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffen nehmen 9,10-Dihydronaphthalin (54) und Tetracyclo[4.4.0.$o^{2,10}$.$o^{5,7}$]decadien (53) eine zentrale Stellung ein. Die meisten thermischen und photochemischen Umlagerungen innerhalb dieser Gruppe [65] laufen über diese Kohlenwasserstoffe oder führen direkt zu ihnen. Durch die Untersuchung der Photolyse des Triquinacens ist es nicht nur gelungen, zwei interessante neue $(CH)_{10}$-Isomere darzustellen, sondern auch die Beziehungen des Triquinacens, das bisher nur eine Randstellung innerhalb der $(CH)_{10}$-Familie hatte, zu den zentralen Gliedern dieser Gruppe aufzuzeigen.

5. Versuche zur thermischen und metallkatalysierten Umlagerung der Kohlenwasserstoffe (35) und (39)

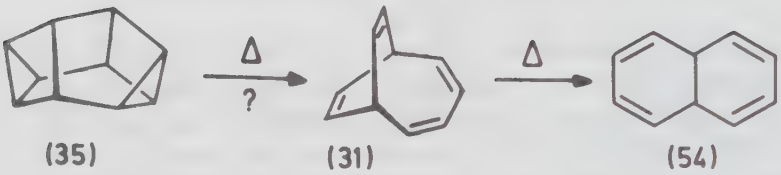
Bicyclopentanderivate lagern sich thermisch [58,59] in Cyclopenten- und 1,4-Pentadien-Derivate um. Im allgemeinen überwiegt wegen der niedrigeren Aktivierungsenergie (46,6 kcal/mol) [58a] die Bildung von Cyclopentenen (Weg I). Bei höheren Temperaturen werden im geringen Maße auch 1,4-Pentadiene (Weg II) gebildet. So ergab die Thermolyse des cis-2,3-Dimethylbicyclopentans [59] bei 310°C 96 % cis-3,4-Dimethylcyclopenten und nur 4 % 1,4-Pentadiene.



Man sollte erwarten, daß sich Bicyclopentanderivate ausschließlich nach Weg II umlagern, wenn der Weg I aus sterischen oder spannungsenergetischen Gründen stark behindert ist.

Demnach sollten sich die im Barettan (35) vorhandenen Bicyclopentaneinheiten thermisch in 1,4-Pentadieneinheiten umlagern, da die Bicyclopentan-Cyclopenten-Umlagerung zu einem hochgespannten Brückenkopfolefin [66] führen würde. Bei der Umlagerung von (35) nach Weg II würde der bekannte Kohlenwasserstoff Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (31) entstehen, der aber bei diesen Temperaturen sofort zu

9,10-Dihydronaphthalin (54) weiter reagieren sollte [32].



Zur Überprüfung dieser Voraussage wurde Barettan (35) in Toluollösung fünf Stunden auf 196°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, jedoch konnte während dieser Zeit kein Umlagerungsprodukt nachgewiesen werden.

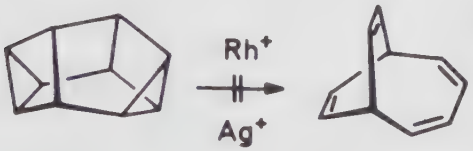
Diese hohe thermische Stabilität ist einerseits überraschend, wenn man bedenkt, daß die Spannungsenergie des Bicyclopentans schon mindestens 51 kcal/mol beträgt [67,68,69]. Als untere Grenze der Spannungsenergie des Barettans (35) sind also mindestens 102 kcal/mol anzusetzen. Jedoch dürfte die Aktivierungsenergie für die Umlagerung (35) ⟶ (31) bei etwa 50 kcal/mol liegen, so daß die Reaktion erst oberhalb 300°C einigermaßen rasch verläuft.

Aus experimentellen Gründen mußten die Thermolyseversuche bei Temperaturen bis 196°C abgebrochen werden. Ob die thermische Isomerisierung von (35) wirklich zu (31) führt, sollte sich aber durch die noch ausstehende Gasphasenthermolyse bei höheren Temperaturen klären lassen.

Eine Vielzahl von Reaktionen, die normalerweise erst bei erhöhter Temperatur oder bei photochemischer Anregung möglich sind, lassen sich bei Raumtemperatur durch Übergangsmetalle katalysieren [70]. So isomerisiert auch Bicyclo[2.1.0]pentan unter dem katalytischen Einfluß von

verschiedenen Übergangsmetallen zu Cyclopenten [71,72,73]. Umlagerungen zu 1,4-Pentadienen sind bisher auch im untergeordneten Maße nicht beobachtet worden.

Es wurde trotzdem versucht, Barettan (35) unter dem Einfluß sowohl von Rhodium- als auch von Silbersalzen katalytisch umzulagern. Selbst nach 19-stündigem Erhitzen auf 60°C konnte bei Verwendung des Rhodium-Norbornadien-Chlorids keine Umlagerung beobachtet werden.



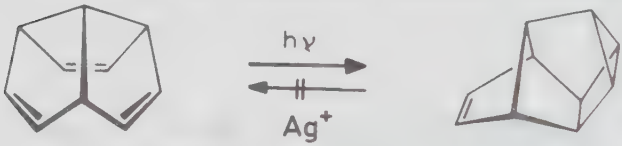
(35) (31)

Auch mit Silbertetrafluoroborat trat nach 36 Stunden bei Raumtemperatur keine Veränderung ein. Bei der Umsetzung von Barettan (35) mit Rhodiumdicarbonylchlorid trat bei 12-stündigem Erwärmen auf 60°C völlige Zersetzung des Kohlenwasserstoffs ein. Es kann vermutet werden, daß Barettan unter diesen drastischen Bedingungen unter Einschiebung von Kohlenmonoxid [74] reagiert hat.

Auch das zweite Hauptprodukt der Photoisomerisierung des Triquinacens, der Kohlenwasserstoff (39) sollte unter dem katalytischen Einfluß von Übergangsmetallsalzen umlagern. Die Bicyclopentan/Pentadien-Umlagerung (Weg II) würde dabei (39) wieder in Triquinacen umwandeln.

Es wurde daher versucht, auch diesen Kohlenwasserstoff mit Silbertetrafluoroborat umzulagern. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 24 Stunden

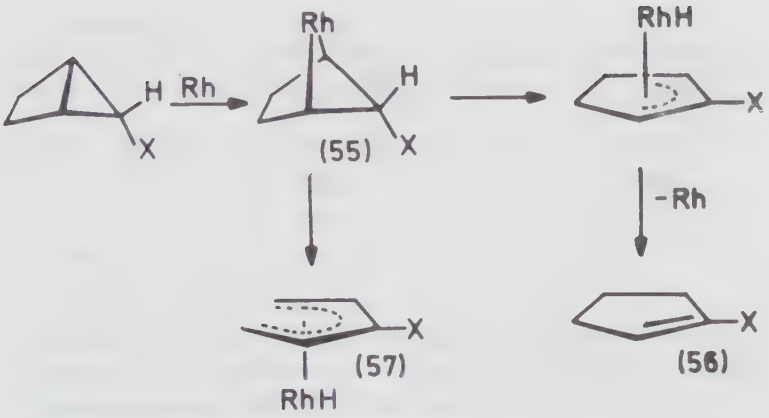
bei Raumtemperatur war lediglich die Konzentration am freien Kohlenwasserstoff gesunken, neue Produkte konnten nicht nachgewiesen werden. Isomerisierung war also auch in diesem Fall nicht eingetreten. Es kann vermutet werden, daß Silbertetrafluoroborat lediglich unter Komplexbildung mit der in (39) vorhandenen C=C-Doppelbindung reagiert hat.



(3) (39)

Durch diese Experimente sind die von Wiberg [72], Gassman [71] und McKinney [73] gewonnenen Erfahrungen, daß Bicyclopentane unter dem katalytischen Einfluß von Übergangsmetallsalzen ausschließlich zu Cyclopentenen umlagern, nur noch bestätigt worden. Die stereochemischen Untersuchungen von McKinney [73] und K.B. Wiberg [72] weisen darauf hin, daß der Angriff z.B. eines Rhodiumatoms unter Einschiebung in die gespannte zentrale C-C-Bindung der Bicyclopentane erfolgt. Dabei bildet sich ein bicyclischer Komplex der Struktur (55), (55) stabilisiert sich über ein Allylrhodiumhydrid zu dem Cyclopenten (56). Der alternative Weg, nämlich Umlagerung zu einem Divinylrhodiumhydrid (57)

(Weg II) wird nicht beobachtet.



Da im Barettan (35) eine Umlagerung zu einem Allylrhodiumhydrid aus spannungsenergetischen Gründen stark behindert ist, bleibt die Isomerisierung völlig aus. Ein einmal gebildeter Metallkomplex der Struktur (55) kann nur unter Eliminierung von Rhodium zu dem Ausgangsmaterial (35) reagieren. Daß der Primärschritt, nämlich die Einschiebung in die zentrale C-C-Bindung der Bicyclopentaneinheit erfolgen muß, läßt sich aus dem beobachteten Verhalten gegenüber Rhodiumdicarbonylchlorid bei erhöhter Temperatur ableiten.

Die Umlagerung von Bicyclo[2.1.0]pentanen zu 1,4-Pentadienen ist nur dann zu erreichen, wenn nicht die zentrale C-C- sondern die Cyclobutan-C-C-Bindung die gespannteste Bindung im Molekül ist. Formal betrachtet, ist die Isomerisierung des Cuneans (58) zu Semibullvalen (42)

ein Beispiel für eine derartige Umlagerung [74].

(58) (42)

Wie diese Experimente und die Hydrierversuche gezeigt haben, wird trotz der gespannten Molekülgeometrie bei Öffnung der zentralen C-C-Bindung der Bicyclopentaneinheiten im Barettan (35) der größtmögliche Energiegewinn erzielt. Der für eine Bicyclopentan-Pentadien-Umlagerung notwendige Angriff des Übergangsmetallions an der Cyclobutan-C-C-Bindung kann offenbar nicht erfolgen, und die Reaktion bleibt aus. Bei der katalytischen Umlagerung unter dem Einfluß von Silberionen ist zwar bei den hier verwendeten Reaktionsbedingungen keine Reaktion erfolgt. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß bei Erhöhung der Temperatur eine Umlagerung stattfindet.

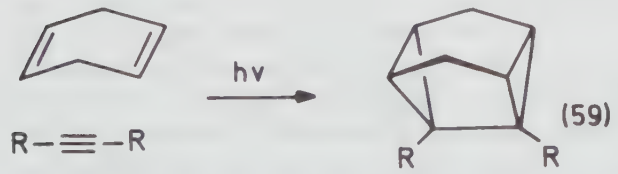
6. Photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen (3)

Von Woodward und Hoffmann [11] wurde vorausgesagt, daß [2+2+2+2]-Cycloadditionen unter bestimmten Bedingungen symmetrieerlaubt sind und zwar

a) bei Reaktionen im Grundzustand, wenn eine ungerade Zahl von Komponenten suprafacial reagiert.

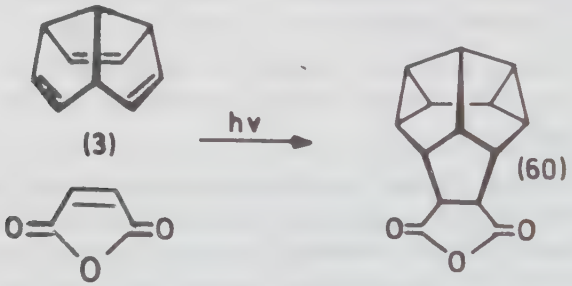
b) bei Reaktionen mit einem Partner im angeregten Zustand, wenn eine gerade Zahl von Komponenten suprafacial reagiert.

Bisher sind lediglich zwei derartige Cycloadditionen bekannt [75,76]. In der Regel sind polymolekulare Umsetzungen dieses Typs aus Entropiegründen sehr unwahrscheinlich. Diese Schwierigkeiten lassen sich aber umgehen, wenn man eine möglichst große Zahl reaktionsfähiger Komponenten in geometrisch günstige Anordnung in einem Molekül vereinigt. So reagiert Cyclohexadien-1,4 mit Acetylendicarbonsäure photochemisch zu dem Tetracyclus (59).



Für die Umsetzung des Triquinacens (3) mit einem Dienophil

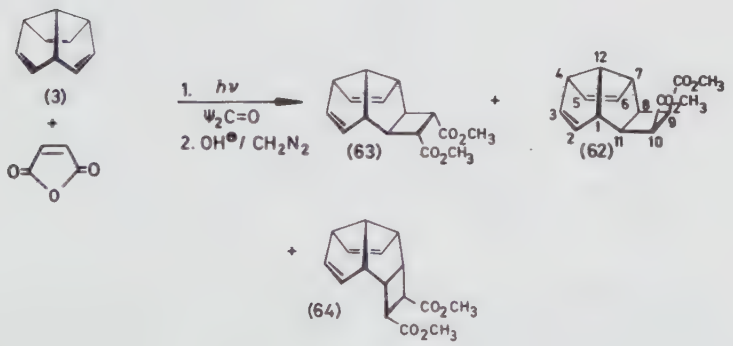
müßten die Verhältnisse deshalb besonders günstig liegen, weil drei der vier miteinander reagierenden Doppelbindungen in einem Molekül fixiert sind. Die Reaktion von Triquinacen mit einem Dienophil, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, sollte nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie nur bei photochemischer Anregung möglich sein, sie sollte im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion zu dem 1:1-Addukt der Struktur (60) führen.



Zur Überprüfung dieser Voraussagen wurde Triquinacen zusammen mit Maleinsäureanhydrid und Benzophenon als Sensibilisator in Methylenchlorid mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bei Raumtemperatur bestrahlt. Die mit Benzophenon sensibilisierte Bestrahlung wurde gewählt, weil es auf diese Weise möglich ist, lediglich Maleinsäureanhydrid photochemisch anzuregen. Schon 5 Minuten nach Beginn der Bestrahlung fiel aus der Reaktionslösung ein weißer Niederschlag aus, bei dem es sich, wie IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, um ein Co-Polymeres aus Triquinacen und Maleinsäureanhydrid handelt. In dem Reaktionsgemisch konnten nach Verseifung und Veresterung mit Diazomethan neben Triquinacen und Benzophenon fünf neue Komponenten sehr unterschiedlicher Retentionszeit gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Die beiden Komponenten mit der kürzeren Retentionszeit waren durch präparative Gaschromatographie nicht trennbar. Nach massenspektroskopischer Molekulargewichtsbestimmung handelte es sich um Monochloride der Summenformel $C_{10}H_{11}Cl$. Aufgrund ihres gaschromatographischen Verhaltens und ihres NMR-Spektrums waren sie identisch mit 2-Chlor-2,3-dihydro-Triquinacen (61), das als Nebenprodukt (0.6 %) bei der radikalischen Chlorierung des Triquinacens mit tert-Butylhypochlorit isoliert werden konnte. Bei den beiden Produkten sollte es sich um das endo- und exo-Isomere von (61) handeln. Dichlormethan spaltet bei der UV-Bestrahlung leicht Chlorwasserstoff ab [77]. Addition von Chlorwasserstoff an eine der C=C-Doppelbindungen des Triquinacens führt dann zu (61).

Die drei Komponenten mit den längsten Retentionszeiten waren schwerflüchtige Dimethylester.



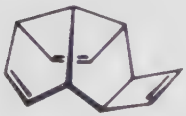
Ihnen kamen aufgrund ihrer ^{1}H-NMR-Spektren die Strukturen des exo-Tetracyclo[5.4.1.$0^{4,12}$.$0^{8,11}$]dodeca-2,5-dien-syn-9,10-dicarbonsäuredimethylesters (62) (rel. Anteil: 44 %), des exo-Tetracyclodecadien-anti-9,10-dimethylesters (63)

(44 %) und des endo-Tetracyclodecadien-anti-9,10-dimethylesters (64) (12 %) zu.

Von diesen drei isomeren Dimethylestern (62-64) zeigte das mit der kürzesten Retentionszeit im NMR-Spektrum ein Signal der Doppelbindungsprotonen bei τ = 4.41, das mit der zweitlängsten bei τ = 4.44 und das mit der längsten Retentionszeit bei τ = 4.34. Daraus war zu schließen, daß die Verbindung mit der kürzesten Retentionszeit das endo-anti-Isomere (64), das mit der zweitlängsten das exo-anti-Isomere (63) und das mit der längsten Retentionszeit das exo-syn-Isomere (62) sein sollte. In (63) werden die olefinischen Protonen durch die diamagnetische Anisotropie der Estercarbonylgruppen zu höherem Feld, d.h. zu höheren τ-Werten verschoben. Dieser Effekt wirkt sich auf die räumlich benachbarten Protonen H^2 und H^6 besonders stark aus, deshalb erhält man für die Doppelbindungsprotonen diese Verbindung, ein deutlich aufgespaltenes $A_2B_2X_2$-System, das bei τ = 4.44 zentriert ist. Durch die Anisotropie des endo-ständigen Cyclobutanrings in (64), werden auch die Protonen in diesen Isomeren zu höherem Feld verschoben, jedoch ist der Effekt einerseits nicht so groß wie der der Carbonylgruppe, andererseits befinden sich alle Doppelbindungsprotonen innerhalb des Anisotropiekegels, so daß sie sich in ihren chemischen Verschiebungen nur unwesentlich unterscheiden. Im NMR-Spektrum von (64) erscheint deshalb das Signal dieser Protonen als verbreitertes Singulett.

Eine Addition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen im Sinne einer [2+2+2+2]-Cycloaddition, konnte also nicht nachgewiesen werden. (62)-(64) sind Produkte einer [2+2]-Cycloaddition, wie sie auch bei einer Reihe bicyclischer Olefine [78] mit isolierten Doppelbindungen beobachtet wurden. Wie chemische Untersuchungen [79] und das Photoelektronenspektrum des Triquinacens zeigen, ist die Wechselwirkung zwischen den drei Ethyleneinheiten in (3) gering, Triquinacen verhält sich

weitgehend wie beim Olefin mit isolierten Doppelbindungen. Dieser Befund wird durch die photochemische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an (3) bestätigt.



(65)

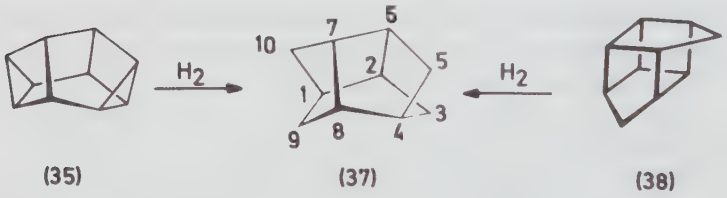
(66)

Die bei dieser Reaktion dargestellten Cycloaddukte (62-64) sind potentielle Verläufe der $(CH)_{12}$-Kohlenwasserstoffe (65) und (66). Ihre Darstellung sollte durch oxidativen Abbau der Dicarbonsäuren möglich sein.

7. Ein unabhängiger Syntheseweg zum Barettan (35)

Um die Struktur des Barettans (35) auf unabhängigem Wege zu beweisen, und um für die weitere Untersuchung der Chemie von (35) einen besseren synthetischen Zugang zu haben - Barettan konnte bei der Bestrahlung von Triquinacen nur mit 6-8 % Ausbeute isoliert werden -, wurde nach einem neuen Weg zum Barettan (35) gesucht.

Durch katalytische Hydrierung ließ sich Barettan (35) sehr leicht in den tetracyclischen Kohlenwasserstoff (37) überführen. (37) entsteht auch bei der katalytischen Hydrierung von Bishomocuban (38) [47].



(35) (37) (38)

Es sollte umgekehrt möglich sein, ausgehend von einem geeigneten Derivat von (37) durch Verknüpfung der Kohlenstoffatome C-3/C-5 und C-9/C-10 wieder zum Barettan (35) zu gelangen. Diese Kohlenstoffatome sind, wie Betrachtungen von Molekülmodellen zeigen, in dem tetracyclischen Gerüst von (37) für einen Ringschluß günstig angeordnet.

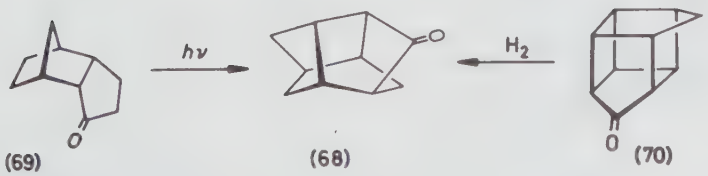
Direkte C-C-Verknüpfungen sind z.B. über intramolekulare Carben-Einschiebungen [80] möglich. In (37) wäre es notwendig, eine Cyclopentan-Einheit über eine Carben-Einschiebung in eine Bicyclopentan-Einheit zu überführen. Beim Stamm-

system Cyclopentan führt diese Reaktion nur zum Cyclopenten [81]. Ist aber der Cyclopentan-Ring in einem polycyclischen System so deformiert, daß die zum Carben-Kohlenstoff ß-ständige Methylengruppe räumlich günstig angeordnet ist, dann erhält man auch 1,3-Einschiebung zu Bicyclopentan-Derivaten [82]. Im Tetracyclodecan (37) würde die 1,2-Carben-Einschiebung zu hochgespannten Brückenkopfolefinen [66] führen; die 1,3-Einschiebung eines 5,10-Dicarbenatetracyclodecans (67) dürfte also im besonderen Maße begünstigt sein, sie sollte direkt zum Barettan (35) führen.

(67) (35)

Carbene lassen sich sehr einfach durch alkalische Spaltung von Sulfonylhydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion) [185] erzeugen.

Disubstituierte Derivate des Tetracyclodecans (37)



(69) (68) (70)

wie Diketone, aus denen die Sulfonylhydrazone darstellbar

sind, waren bisher unbekannt. Dagegen ist das 3-Keto-Tetracyclodecan (68) von zwei Arbeitsgruppen [46,83] auf unabhängigen Wegen synthetisiert worden.

Um experimentell zu überprüfen, ob in diesem System das Carben-Kohlenstoffatom (C-3) und die Methylengruppe (C-5) für eine Einschiebungsreaktion günstig angeordnet sind, wurde das Tosylhydrazon (71) des 3-Keto-Tetracyclodecans (68) dargestellt. Für die katalytische Hydrierung des Bishomocubanons (70), ist das beschriebene [46] drastische Verfahren (Hydrierung in Eisessig zu den Acetaten, Hydrolyse und anschließende Oxidation zu (68)), nicht notwendig. (70) konnte in Methanol bei Normaldruck über 10 % Palladium auf Aktivkohle glatt in das 3-Keto-Tetracyclodecan (68) überführt. werden, auch die Darstellung des Tosylhydrazons (71) gelang auf dem üblichen Wege [84]. Die thermische Zersetzung seines Lithiumsalzes (72) bei 170°C ergab als einziges Reaktionsprodukt den erwarteten Kohlenwasserstoff (73) in 28 % Ausbeute.

(73)

(68) X = O

(71) X = NNH-Ts

(72) X = $NN^{\ominus}_{Li}$-Ts

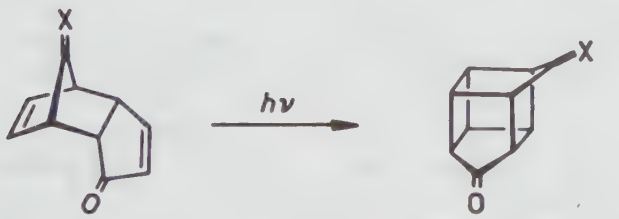
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von (73) zeigt Signale bei τ = 7.44

(m,1H); 7.63 (bs,3H); 8.14 (m,1H); 8.26 (dd,2H); 8.65 (AB-System,2H); 8.82 (m,3H). Formal kann man (73) als Bicyclo[2.2.1]heptan mit anellierter Bicyclopentaneinheit auffassen. Das AB-System bei τ = 8.65 ist ein für Norbornan-Derivate typisches Signal der Protonen der Methylenbrücke. Auch die charakteristischen Signale der Bicyclopentaneinheit bei τ = 7.63, 8.26 und 8.82 findet man im Spektrum von (73).

Die Voraussagen aus der Betrachtung von Molekülmodellen von (73) stimmen also mit dem Experiment überein. Die räumlich günstige Anordnung der ß-ständigen Methylengruppe favorisiert die 1,3-Carbeneinschiebung.

Vernachlässigt man die geringen geometrischen Veränderungen, die durch Einführung eines zweiten sp^2-Zentrums in 9-Stellung hervorgerufen werden, dann sollte auch die zweifache Carben-Einschiebung eines 5,9-Dicarbena-Tetracyclodecans (67) ausschließlich zu Bicyclopentaneinheiten, also zum Barettan (35) führen.

Die bisher unbekannten disubstituierten Derivate des Tetracyclodecans (37) sollten auf dem von J.E. Baldwin [47] und K.I. Hirao [46] aufgezeigten Weg durch katalytische Hy-



(74) X = O

(75) X =

(76) X = O

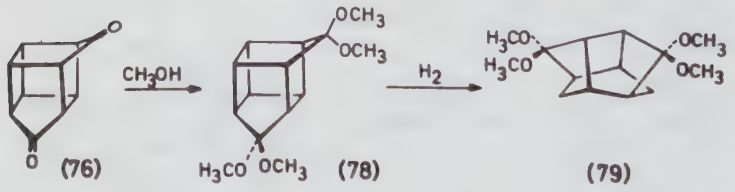
(77) X =

drierung disubstituierter Bishomocubane zugänglich sein.

Es wurde daher versucht, sowohl das Bishomocubandion (76) [85] als auch sein Monoethylenketal (77) [86] katalytisch zu hydrieren.

Die Bishomocubanderivate (76) und (77) wurden nach bekannten Verfahren [85,86] aus den entsprechenden Dicyclopentadienen (73) und (74) durch photochemische [2+2]-Cycloaddition dargestellt.

Die katalytische Hydrierung des Bishomocubandionmonoethylenketals (77) erfolgte in Methanol über 10 % Palladium auf Aktivkohle bereits bei Normaldruck, jedoch waren gaschromatographisch, statt des erwarteten einen Hydrierproduktes, insgesamt drei neue Produkte nachweisbar. Wegen der sehr ähnlichen Retentionszeiten konnten sie durch präparative Gaschromatographie nicht aufgetrennt werden. Auch bei der Hydrierung des Bishomocubandions (76) in Methanol waren noch Aufnahme von 0.6 Äquivalenten Wasserstoff bereits zwei neue Produkte entstanden. Nach gaschromatographischer Abtrennung wurden sie als Bishomocubandion-bis-dimethylketal (78) und Bis-Dimethyl-Ketal (79) identifiziert.

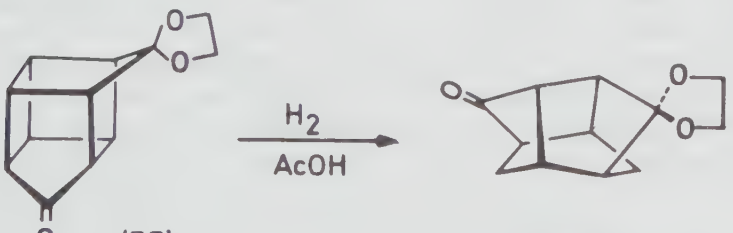


Das ^{1}H-NMR-Spektrum von (78) zeigt neben zwei Sechs-Protonen-Singuletts für die Methyl-Ketal-Protonen bei τ = 6.75 und 6.83 ein Acht-Protonen-Multiplett von τ = 6.98 - 7.34. Auch im NMR-Spektrum

des Bis-dimethylketals (79) findet man zwei Signale für die Methyl-Ketal-Protonen bei τ = 6.77 und 6.80. Die aliphatischen Protonensignale sind komplexe Multipletts bei τ = 7.56 - 7.94 (6H) und τ = 8.24 - 8.59 (4H).

Bei der katalytischen Hydrierung in Methanol war also spontane Ketalisierung des Ausgangsmaterials erfolgt. Im Bishomocubandion (75) ist die Ketalisierung mit einer gleichzeitigen Verringerung der Ringspannung verbunden. Die Cyclopentanon-Einheiten in (75) mit einem sp^2-hydridisierten Kohlenstoffatom sollte eine sehr viel größere Ringspannung aufweisen als die Cyclopentanon-Ketal-Einheiten mit nur sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die Rückreaktion, d.h. die Deketalisierung eines Bishomocubandion-Ketals erfolgt, wie L. Paquette [87] zeigen konnte, erst unter drastischen Bedingungen und mit schlechten Ausbeuten.

Sowohl das Ethylenketal (77) als auch das Bishomocubandion (76) nahmen in Essigester über Palladium auf Aktivkohle unter Normaldruck nur extrem langsam Wasserstoff auf. In Essigsäure erfolgte die katalytische Hydrierung des Ketals (77) dagegen rasch. Wegen der hohen thermodynamischen Stabilität wurde die Ketalfunktion in (77) bei dieser Reaktion im sauren Medium nicht abgespalten. Das einzige Produkt



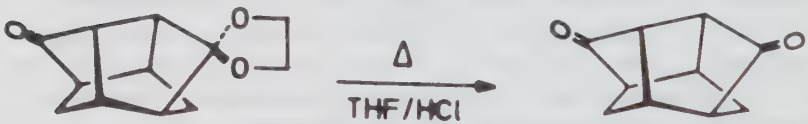
(77) (80)

dieser Reaktion war das 5,9-Diketo-Tetracyclodecan-5-ethylen-

ketal (80).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von (80) findet man neben einem breiten Singulett der Ethylenketalprotonen bei τ = 6.07 und einem Multiplett bei τ = 7.24 (2H) ein komplexes Liniensystem bei τ = 7.44 - 8.57 (8H). Im IR-Spektrum von (80) findet man eine C=O-Valenzschwingung bei ν = 1768 cm^{-1}.

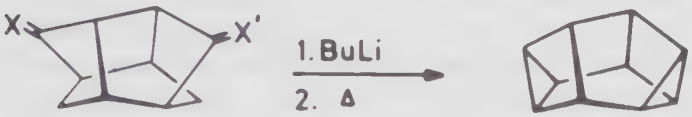
Ähnlich wie bei (77) kann auch (80) nur unter drastischen Bedingungen deketalisiert werden. Das entstehende Diketon (81) ist wasserlöslich und muß aus dem Reaktionsmedium durch kontinuierliche Extraktion mit Methylenchlorid isoliert werden.



(80) (81)

Nach Kirmse [88] ist es auch möglich, Tosylhydrazone direkt aus den Ketalen darzustellen. Es wurde daher versucht, direkt aus den Ketalen (79) und (80) das Bis-Tosylhydrazon (82) durch Umsetzung der Ketale mit Tosylhydrazid in 2n Salzsäure darzustellen. Das in beiden Fällen gebildete Bistosylhydrazon, wurde IR-spektroskopisch charakterisiert. Es zeigte die für Tosylhydrazone charakteristische NH-Bande bei 3200 cm^{-1}.

Wie erste Versuche zeigen, wird bei der thermischen Spaltung des Lithiumsalzes des Bis-Tosylhydrazons (82) als



(35)

(80) X = O X' =

(82) X = X' = NNH-Ts

Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff Barettan (35) (rel. Anteil: 76 %) gebildet. Daneben entstehen zwei weitere Kohlenwasserstoffe der Massen 132 (rel. Anteil: 19 %) und 134 (rel. Anteil: 5 %), denen aufgrund ihrer NMR-Spektren die bekannten Strukturen (73) und (37) zugeordnet wurden.

Weitere Versuche zur Optimierung der Ausbeuten stehen noch aus. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen stellt aber der Syntheseweg einen präparativ besseren Zugang zu Barettan (35) dar als die photochemische Umlagerung des Triquinacens.

II. Brückenkopfcarbeniumionen des Triquinacens

1. Allgemeines

Brückenkopfcarbeniumionen sind in der Regel weniger stabil als ihre offenkettigen Analogen. Geht man davon aus, daß die Solvolysegeschwindigkeit geeigneter Brückenkopfderivate ein Maß für die Stabilität der intermediär gebildeten Carbeniumionen ist, dann nimmt z.B. in der Reihe tert-Butyl-, Bicyclo[2.2.2]octyl- (83) und Bicyclo[2.2.1]heptylbromid (84) die Stabilität der Carbeniumionen ab [89,90].

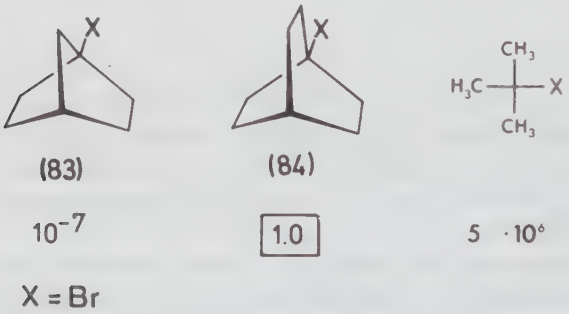


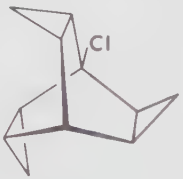
Abb. 2: Relative Solvolysegeschwindigkeit einiger tertiärer Bromide bei 25°C in 80 % Ethanol

Die verminderte Stabilität wird unter anderem auf die Hybridisierung am Carbeniumion-Zentrum zurückgeführt. Schwingungs- [91] und ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen [92] sowie quantenmechanische Rechnungen [93] weisen darauf hin, daß ein einfaches Alkylcarbenium-Kohlenstoffatom sp^2-hybridisiert ist. Ein Carbeniumion-Zentrum am Brückenkopf eines bicyclischen Systems mit höchstens zwei Kohlenstoffatomen in allen drei Brücken kann eine planare Anordnung nicht ohne

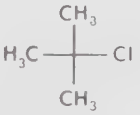
weiteres einnehmen, weil dem Energiegewinn bei der Bildung eines planaren Carbeniumions eine beträchtliche Erhöhung der Ringspannungsenergie des Gerüstes entgegensteht.

Konjugative oder induktive Wechselwirkungen eines Carbeniumion-Zentrums mit anderen Gruppen im Molekül können dagegen dessen Stabilität so weit erhöhen, daß ein Brückenkopfchlorid schneller solvolysiert als das offenkettige tert-Butylchlorid.

(85)



(86)



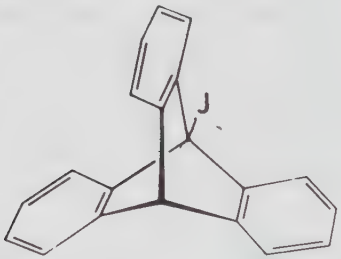
1.0	$2{,}7 \cdot 10^8$	$5{,}2 \cdot 10^6$

Abb. 3: Relative Solvolysegeschwindigkeiten einiger Brückenkopfchloride und des tert-Butylchlorids in 80 proz. Ethanol bei 25°C.

So solvolysiert das Trishomobarrelenylchlorid (85) wesentlich schneller [94] als das in seiner Brückenkopfgeometrie vergleichbare Bicyclo[2.2.2]octylchlorid (86) [95] und sogar schneller als das tert-Butylchlorid [96]. Dieses ist der stabilisierenden Wechselwirkung der Cyclopropanringe mit dem Carbeniumion-Zentrum in (86) zuzuschreiben.

Das 1-Jod-triptycen (87) [97] ist dagegen extrem reaktionsträge. Selbst mit Silbernitrat in siedendem Ethanol tritt keine Solvolyse des Jodids ein. Die π-Systeme der drei Benzolringe und das p-Orbital am Carbeniumion-Kohlen-

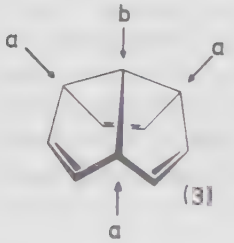
stoffatom stehen in dieser Verbindung orthogonal. Eine mesomere Stabilisierung ist also unmöglich, es bleibt lediglich der negative induktive Effekt der Benzolringe und es resultiert eine verminderte Stabilität des Brückenkopfcarbeniumions.



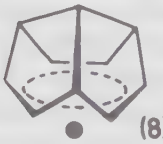
(87)

Carbeniumion-Zentren an beiden im Triquinacensystem vorhandenen Brückenkopftypen sollten gegenüber einem gesättigten Vergleichssystem stabilisiert sein. Kationen mit einer positiven Ladung in Position (a) sind allylstabilisierte Brückenkopfcarbeniumionen. Legt man für ein derartiges Kation die Geometrie des Kohlenwasserstoffs [57] zugrunde, so sollte die Allylstabilisierung 70 % derjenigen des offenkettigen Allylkations betragen. Eine Abflachung der tellerförmigen Geometrie des Triquinacens beim Übergang zum Carbeniumion sollte sogar zu einer noch größeren Wechselwirkung führen. Die Delokalisierung der positiven Ladung könnte sich nicht nur über die beiden Teile des Allylsystems, sondern auch noch auf die dritte Ethyleneinheit erstrecken, wodurch ein Kation mit den Eigenschaften eines Bishomotropyliumions [98] resultieren würde. Nicht überbrückte Bishomotropyliumionen sind bereits synthetisiert worden [98]. Ihr homoaromatischer

Charakter konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



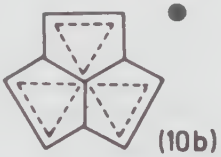
(3)



(8)

Das Kation mit einer positiven Ladung in Position (b) dagegen sollte nur durch homokonjugative Effekte stabilisiert sein. Entsprechend der Terminologie von S. Winstein [4] ist es als ein dreifaches Bishomocyclopropenylium-Kation aufzufassen.

(10a)



(10b)

Eine derartige Wechselwirkung des Carbeniumion-Zentrums mit den Orbitalen der Doppelbindung und die damit verbundene Stabilisierung des Systems wurde auch durch semiempirische Rechnungen [99] vorhergesagt.

2. Darstellung von brückenkopfsubstituierten Triquinacenen

Im Verlaufe dieser Arbeit stellte sich daher zunächst die Aufgabe, geeignete Brückenkopfderivate in den Positionen (a) und (b) des Triquinacensystems zu synthetisieren. Wegen der einfachen präpraraativen Zugänglichkeit boten sich dazu als erstes die Brückenkopfchloride an. Davon abgesehen stellen sie geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung weiterer Brückenkopfderivate dar.

2.1. Darstellung der Brückenkopfchloride

Eine besonders schonende Methode zur Darstellung von Brückenkopfchloriden polycyclischer Kohlenwasserstoffe ist die photochemische Chlorierung mit tert-Butylhypochlorit [100], da als Nebenprodukt lediglich tert-Butanol entsteht. Im allgemeinen findet man eine bevorzugte Substitution an den tertiären Kohlenstoffatomen dieser Systeme. Walling und Thaler [101] konnten zeigen, daß offenkettige olefinische Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur auch unter Addition, bei tiefen Temperaturen dagegen nur unter Substitution, an den allylischen Zentren photochemisch mit tert-Butylhypochlorit reagieren. Einige gespannte cyclische Olefine vom Norbornen-Typ [102] reagieren von 0-40°C sogar fast ausschließlich unter Addition. Da die Cyclopenten-Ringe des Triquinacens, wie die Strukturdaten zeigen [57], nur wenig gespannt sind, sollte es möglich sein, durch Photochlorierung bei tiefen Temperaturen die Reaktion so zu lenken, daß man nur Substitution an den Brückenköpfen (a) und (b) des Triquinacens erhält.

Triquinacen wurde daher zusammen mit tert-Butylhypochlorit in Trichlorfluormethan (Frigen 11) bei -50°C 60 Minuten lang mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bestrahlt. Frigen 11 wurde wegen seines extrem niedrigen

Schmelz- und Siedepunkts und wegen seines guten Lösungsvermögens gegenüber Kohlenwasserstoffen und Halogeniden als Lösungsmittel gewählt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch getrennt und alle Produkte mit Hilfe spektroskopischer Methoden (NMR- und Massenspektroskopie) identifiziert. Das Gaschromatogramm zeigte neben dem Lösungsmittel vier Komponenten mit extrem unterschiedlichen Retentionszeiten. Die Komponente mit der kürzesten Retentionszeit wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe als der eingesetzte Kohlenwasserstoff (3) identifiziert.

(3) (88) (89)

(90)

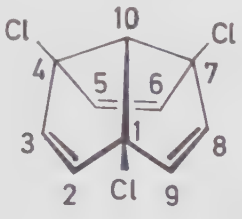
Das NMR-Spektrum des Produktes mit der zweitkürzesten Retentionszeit zeigt drei Signale bei τ = 4.33 (s,4H),4.53 (s,2H) und 6.13 (s,3H). Genau wie im ^{1}H-NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (CCl_4, 100 MHz) mit Signalen bei τ = 4.51 (s,6H) und 6.37 (s,4H) sind auch hier Kopplungsaufspaltungen nicht sichtbar, jedoch ist das Verhältnis der Intensitäten olefinischer und aliphatischer Protonen von 1.5 auf

2.0 gestiegen. Demnach enthält das Produkt ein aliphatisches Proton weniger als das Ausgangsmaterial. Bis auf das Zwei-Protonen-Signal bei τ = 4.53 sind alle Signale paramagnetisch verschoben, wie man es für ein halogensubstituiertes Derivat erwarten würde. Vier olefinische Protonen sind dem Substituenten benachbart, eine Cyclopenten-Einheit ist dagegen soweit entfernt, daß ihre olefinischen Protonen in ihrer chemischen Verschiebung durch das Chloratom nicht beeinflußt werden. Alle diese Befunde wie auch das Massenspektrum mit Molekülionen bei m/e = 164 und 166 im Verhältnis 3:1 beweisen, daß es sich um das 1-Chlortriquinacen (88) handeln muß.

Das NMR-Spektrum der dritten Substanz zeigt ebenfalls drei Signale: τ = 4.22 (s,2H); 4.39 (s,4H) und 5.94 (s,2H). Das Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen beträgt hier 3.0. Es fehlt also ein weiteres aliphatisches Proton. Das Zwei-Protonen-Singulett bei τ = 4.22 ist besonders weit zu tieferem Feld verschoben, es sollte demnach zu Protonen gehören, die von mehr als einem Chlor-Atom flankiert sind. Das Massenspektrum mit drei Molekülionen bei m/e = 198, 200 und 202 beweist, daß es sich um ein Dichlortriquinacen handeln muß. Alle diese spektralen Eigenschaften sind nur mit der Struktur eines 1,4-Dichlortriquinacens (89) vereinbar.

Bei der am wenigsten flüchtigen Substanz handelt es sich um einen hochschmelzenden kristallinen Festkörper. Sein ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz) zeigt nur zwei Absorptionen bei τ = 4.28 (s,6H) und τ = 5.70 (s,1H). Im Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff fehlen drei aliphatische Protonen. Alle Signale sind zu niedrigerem Feld hin verschoben. Das Auftreten nur einer Absorption im olefinischen Bereich des NMR-Spektrums zeigt, daß in diesem Molekül die C_{3v}-Symmetrie des Triquinacens erhalten sein muß. Das Massenspektrum mit Isotopenpeaks bei m/e = 232,234,236,238 beweist, daß es sich um ein Trichlortriquinacen handelt.

Ein weiterer Beweis für das Vorliegen des 1,4,7-Trichlor-triquinacens (90) wurde durch Aufnahme eines ^{13}C-NMR-Spek-



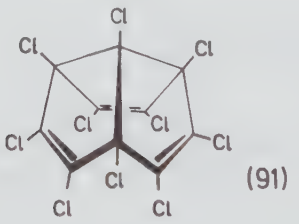
(90)

trums erbracht: Wie zu erwarten, findet man im entkoppelten Spektrum nur drei Absorptionen bei δ = 133.74, 82.32 und 81.58 ppm. Nach dem nicht entkoppelten Spektrum sind diese Signale den olefinischen Kohlenstoffatomen (133.74 ppm, Dublett mit $J_{^{13}C-H}$ = 174.5 Hz), den allylischen (82.32 ppm, Singulett) und dem zentralen Brückenkopf (81.58 ppm, Dublett mit $J_{^{13}C-H}$ = 151.1 Hz) zuzuordnen.

Die große chemische Verschiebung des zentralen Brückenkopfatoms läßt sich durch den dreifach ß-Effekt der Chloratome gut erklären. So wurde gefunden [103], daß das Signal eines aliphatischen Kohlenstoffatoms durch ein ß-ständiges Chloratom um 10.5 ppm zu niedrigerem Feld verschoben wird. Verhalten sich drei Chloratome additiv, so sollte man ausgehend vom Triquinacen (δ = 48.05 ppm) für den zentralen Brückenkopf in (90) einen Wert von 79.55 ppm erwarten. Der gefundene Wert stimmt mit diesem berechneten sehr gut überein.

Auch die ^{13}C-H-Kopplungskonstante für das zentrale Brückenkopfatom (C-10) hat den für aliphatische C-H-Bindungen erstaunlich großen Wert von 151.1 Hz. Der Einfluß von ß-ständigen Substituenten auf die ^{13}C-H-Kopplungskonstante ist bisher nicht eingehend untersucht worden. An monosubstituierten Cyclopropanen konnte gezeigt werden [104], daß der Einfluß unregelmäßig ist, jedoch liegt die Kopplungskonstante allgemein höher als im unsubstituierten Cyclopropan. Ob eine derartig hohe Kopplungskonstante nur auf den induktiven Einfluß der ß-Chloratome oder auf eine geänderte Hybridisierung am Kohlenstoffatom C-10 zurückzuführen ist, bleibt offen.

Für eine veränderte Hybridisierung des zentralen Brückenkopfatoms spricht der Befund der Röntgenstrukturanalyse des Perchlortriquinacens (91) [105]. Hierbei wurde gefunden, daß der Chlor-Kohlenstoff-Abstand am C-10 mit 1.750 Å etwa in der Mitte zwischen dem Abstand einer aliphatischen und einer vinylischen C-Cl-Bindung liegt.



(91)

Die radikalische Substitution des Triquinacens ist also ausschließlich in Position (a) erfolgt. Dieses ist um so erstaunlicher, wenn man die C-H-Bindungsstärken der Brückenkopf-C-H-Bindungen in Position (a) und (b) betrachtet.

Muller und Pritchard [106] gelang es, sowohl den s-Charakter als auch die Bindungslänge einer C-H-Bindung mit der ^{13}C-H-Kopplungskonstanten zu korrelieren. Da aber zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke ein enger Zusammenhang besteht [107], lassen sich durch Bestimmung der ^{13}C-H-Kopplungskonstanten näherungsweise die Bindungsstärken in einem Molekül abschätzen.

Tabelle 2: ^{13}C-H-Kopplungskonstanten des Triquinacens

C-H-Bindung	$J_{^{13}C-H}$	% s-Charakter
CH_3-H	125 Hz	25
	128.6 Hz	25.7
	132.3 Hz	26.5
	163.3 Hz	32.7

Die ^{13}C-H-Kopplungskonstanten der C-H-Bindungen an den Brückenkopfpositionen (a) und (b) haben mit 128.6 Hz (a) und 132.3 Hz (b) sehr ähnliche Werte. Man würde also erwarten, daß Abstraktion von Wasserstoffatomen aus den Brückenkopfpositionen des Triquinacens und damit radikalische Substituierbarkeit ähnlich leicht erfolgen sollte. Die experimentellen Befunde stehen in direktem Widerspruch

zu dieser Voraussage.

Nun ist aber die Bindungstärke eine reine Bindungseigenschaft. Für die Abstraktion eines Wasserstoffatoms ist vielmehr die Bindungsdissoziationsenergie, die wesentlich von der Natur der gebildeten Reste abhängt, maßgebend. Werden diese Reste nicht durch besondere Effekte stabilisiert, dann gehen Bindungsstärke und Bindungsdissoziationsenergie parallel.

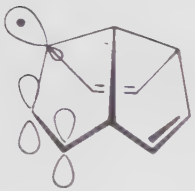
Im Propen wurde die Bindungsdissoziationsenergie mit maximal 89 kcal/mol [*] bestimmt [108]. Dieser Wert ist erstaunlich niedrig, wenn man ihn mit dem Wert von 104 kcal/mol für das Methan [111] vergleicht. Eine derartig niedrige Bindungsdissoziationsenergie besagt nicht, daß die Bindungsstärke einer allylischen C-H-Bindung im Propan gering ist. Die mesomere Stabilisierung des entstehenden Allylradikals führt vielmehr zu diesem starken Absinken der Bindungsdissoziationsenergie.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch im Triquinacen (3) vor. Auch hier sollte die Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindungen in Position (a) geringer sein als diejenige der C-H-Bindungen in Position (b). Legt man die Geometrie des Kohlenwasserstoffs [57] zugrunde, dann beträgt der Interorbitalwinkel φ zwischen einem p-Orbital am Kohlenstoff-

---

[*] Je nach verwendeter Methode wurden Werte zwischen 75 kcal/mol und 89 kcal/mol für die Bindungsdissoziationsenergie des Propens gefunden [108,109,110].

atom (a) und dem π-Orbital der benachbarten Doppelbindung 32.3°.



Bei dieser Anordnung ist also mit einer nennenswerten Allylstabilisierung des entstehenden Radikals zu rechnen. Kann sich das Gesamtmolekül bei der Radikalbildung in Position (a) sogar noch abflachen, dann wird sich der Interorbitalwinkel φ dem für eine Wechselwirkung zwischen Radikalzentrum und Doppelbindung optimalen Wert von φ = 0°C annähern. In jedem Fall sollte die Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindung in Position (a) durch mesomere Stabilisierung des Allylradikals erniedrigt werden. Das Radikalzentrum in Position (b) dagegen wird nicht in diesem Maße stabilisiert. Die Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindung in Position (b) sollte also wesentlich höher liegen als diejenige der C-H-Bindung in Position (a). Wasserstoffabstraktion aus Position (a) ist also begünstigt.

Der Unterschied in den Bindungsdissoziationsenergien der C-H-Bindungen der Brückenkopfpositionen im Triquinacen läßt sich mit mindestens 3 kcal/mol abschätzen. Beachtet man zusätzlich, daß bei gleich guter Substituierbarkeit Brückenkopfpositionen (a) und (b) ein statistisches Verhältnis von 3:1 für die Position (a) resultiert, dann ist es nicht verwunderlich, daß die radikalische Substitution

ausschließlich in Position (a) erfolgt.

Zur Optimierung der Ausbeuten einzelner Chlortriquinacene wurde das Verhältnis Olefin zu tert-Butylhypochlorit variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Relative Ausbeuten an Chlortriquinacenen in Abhängigkeit vom Verhältnis Triquinacen/tert-Butylhypochlorit

Molverhältnis Triquinacen/tert-Butylhypochlorit	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Proz. (3)	(88)	(89)	(90)	nicht identifiziert
1 : 0.9	32.5	51.0	13.1	1.0	2.4[a,c]
1 : 1	20.8	55.4	18.2	3.5	2.1[a]
1 : 1.6	6.1	30.6	52.4	9.3	1.6[a]
1 : 3.0	0	0	19.9	74.8	5.3[a,b]
1 : 3.6	0	0	9.1	77.5	13.4[a,b]

a) Zahl und Menge der Nebenprodukte hängen sehr stark von der Qualität des verwendeten tert-Butylhypochlorits ab.

b) Sechs Produkte mit längerer Retentionszeit als (90).

c) Eines der Nebenprodukte (o.6 %) wurde als 8-Chlor-Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5-dien identifiziert.

Als einziges der Chlortriquinacene konnte 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) ohne gaschromatographische Trennung rein

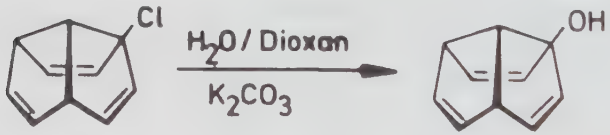
erhalten werden. Chloriert man mit einem mindestens dreifachen Überschuß an tert-Butylhypochlorit, so fällt überwiegend (90) an. Man kann vermuten, daß bedingt durch die geringe Löslichkeit - während der Chlorierung bei -50°C fällt (90) aus Frigen 11 aus - Trichlortriquinacen vor weiterer Substitution geschützt wird.

Die drei Chlortriquinacene (88-90) unterscheiden sich wesentlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Mono- und Dichlortriquinacen sind niedrig schmelzende Festkörper. Sie sind licht- und wärmeempfindlich, dies gilt besonders für das 1-Chlortriquinacen (88). Bei der präparativen gaschromatographischen Trennung muß äußerst auf die Vermeidung von Metallkontakt oder zu hoher Detektortemperatur geachtet werden.

Trichlortriquinacen (90) dagegen ist ein hochschmelzender kristalliner Festkörper von geringer chemischer Reaktivität. Er kann ohne Zersetzung bei 100°C sublimiert werden.

2.2. Darstellung der Brückenkopfalkohole

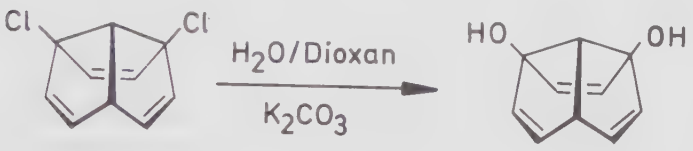
1-Chlortriquinacen (88) war gegenüber wasserhaltigen Lösungsmitteln besonders empfindlich. So führte z.B. das Lösen in nicht wasserfreiem Pyridin schon in kurzer Zeit zur Hydrolyse. Gaschromatographisch ließ sich bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur kein Chlorid mehr nachweisen. Die in präparativem Maßstab durchgeführte Solvolyse von (88) in 80proz. Dioxan/Wasser unter Zusatz von Kaliumcarbonat führte in 73 % Ausbeute zu dem Alkohol (92).



(88) (92)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Alkohols (92) zeigte Signale bei τ = 4.21 (m,4H); 4.41 (s,2H); 5.96 - 6.73 (AB_2-System, 3H); 7.86 (breites Singulett, 1H, OH, tauscht mit D_2O aus). Auch das Infrarot-Spektrum mit einer sehr starken Bande bei 3350 cm^{-1} (ν-OH) und das Massenspektrum mit einem Molekülion bei m/e = 146 beweisen die Struktur des 1-Hydroxy-triquinacens (92). Im NMR-Spektrum von (92) waren im Gegensatz zu demjenigen des 1-Chlortriquinacens (88) Nachbarschaftsverhältnisse und Kopplungsaufspaltungen sichtbar. Das Multiplett bei τ = 4.21 war deutlich als ABX-System erkennbar. Die Brückenkopfprotonen bildeten ein AB_2-System mit J_{AB} = 5.6 Hz. Der B-Teil dieses Systems war durch weitere Kopplungen mit den olefinischen Protonen verbreitert.

Auch das 1,4-Dichlortriquinacen (89) und das 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) sollten als Allylchloride ähnlich wie das Monochlorid leicht solvolysierbar sein. 1,4-Dichlortriquinacen (89) wurde in gleicher Weise wie das Monochlorid bei Raumtemperatur in wäßrigem Dioxan unter Zusatz von Kaliumcarbonat solvolysiert. Nach 72 Stunden waren gaschromatographisch im Reaktionsgemisch zwei Produkte nachweisbar, von denen das eine als Ausgangsmaterial (89) identifiziert wurde. Das Dichlorid ließ sich also sehr viel schwerer solvolysieren

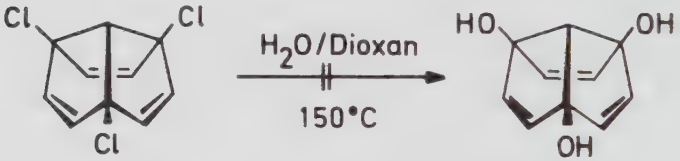


(89) (93)

als das Monochlorid. Der Alkohol (93) und das Dichlorid (89) waren leicht auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff trennbar. Das NMR-Spektrum (100 MHz, d_6-Aceton) des Dialkohols (93) zeigte Signale bei τ = 4.32 (s,2H); (s,4H); 6.19 (A-Teil eines AB-Systems, 1H); 7.00 (B-Teil eines AB-Systems, 1H); 7.42 (s,2H, OH). Die beiden Brückenkopfprotonen bildeten ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten J_{AB} = 7.6 Hz. Ähnlich wie im Spektrum des Dichlorids treten die Absorptionen der olefinischen Protonen als nur leicht verbreiterte Singuletts auf.

Das Trichlorid (90) dagegen konnte selbst nach 72 Stunden in siedendem Dioxan/Wasser unverändert zurückgewonnen werden. Umsetzung im Bombenrohr bei 170°C in 80proz. Dioxan/Wasser unter Zusatz von Natriumhydroxid führte bereits nach einer Stunde unter Schwarzfärbung zur völligen Zersetzung.

Auch nach Umsetzung in wäßrigem Dioxan unter Zusatz von Kaliumcarbonat bei 150°C im Bombenrohr, konnten keine niedermolekularen Bestandteile isoliert werden.

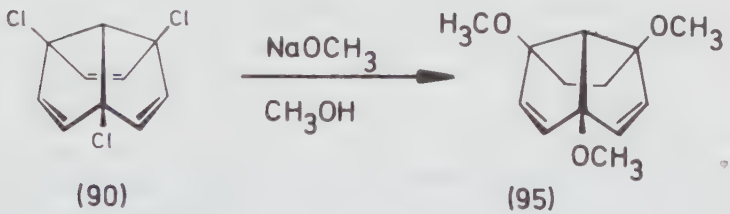


(90) (94)

Für diese negativen Versuchsergebnisse könnten verschiedene Faktoren verantwortlich sein: Beispielsweise könnte einer der während der stufenweisen Hydrolyse des Trichlorids (90) gebildeten Alkohols thermisch instabil sein, d.h. er würde sich nach der Entstehung unter den Reaktionsbedingungen zersetzen, oder ein Angriff eines Hydroxyl-Ions an der C=C-Doppelbindung könnte zur anionischen Polymerisation dieses Cycloolefins geführt haben. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, ist es notwendig, 1,4,7-Trihydroxytriquinacen (94) unabhängig zu synthetisieren. Versuche in dieser Richtung stehen noch aus.

2.3. Darstellung der Brückenkopfmethylether

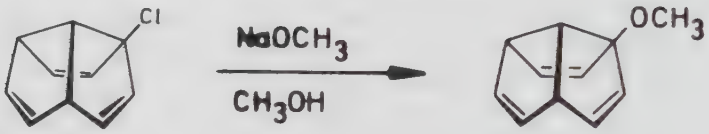
Geringe thermische Stabilität des Produktes oder anionische Polymerisation führten bei der Solvolyse des 1,4,7-Trichlortriquinacens (90) unter drastischen Bedingungen zur völligen Zersetzung des Ausgangsmaterials. Es stellte sich nunmehr die interessante Frage, ob bei der Methanolyse des Trichlorids ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachtet werden kann. Dazu wurde eine Lösung von (90) in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus der Reaktionslösung konnte durch präparative Gaschromatographie eine weiße kristalline Verbindung isoliert werden, deren ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) Signale bei τ = 4.26 (s,6H); 6.72 (s,9H) und 6.90 (s,1H) zeigte. Das IR-Spektrum und das Massenspektrum mit einem Molekülion bei m/e = 220 bewiesen zusätzlich, daß es sich bei dieser Verbindung um das 1,4,7-Trimethoxytriquinacen (95) handelt.



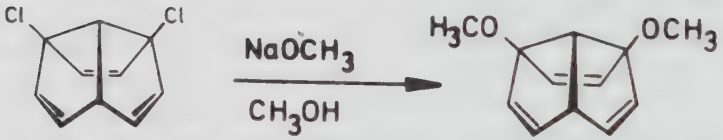
(90) (95)

Im Gegensatz zur Hydrolyse führte also die Methanolyse zu einem glatten nucleophilen Austausch der Chloratome. Da die Geschwindigkeit einer S_N1-Reaktion von der Art und der Konzentration des verwendeten Nucleophils unabhängig ist, muß die leicht verlaufende Methanolyse zu (95) im Gegensatz zur Hydrolyse auf andere als kinetische Faktoren zurückgeführt werden. Bedingt durch die höhere Basizität des Methylat-Anions

gegenüber derjenigen des Hydroxylat-Anions könnte Eliminierung



(88) (96)



(89) (97)

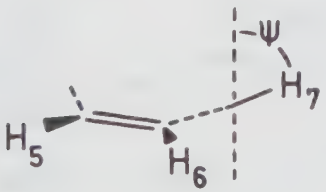
von Chlorwasserstoff zu einem intermediären Brückenkopfolefin (siehe Kapitel 2.5) und anschließende Addition von Methanol ebenfalls zu (95) führen. Die Unterscheidung zwischen dem S_N1- und EA-Mechanismus sollte durch Verwendung von Deuteriomethanol möglich sein.

Nach diesen Befunden ist es nicht verwunderlich, daß auch das 1-Chlortriquinacen (88) und das 1,4-Dichlortriquinacen (89) bei der Methanolyse in Gegenwart von Natriummethylat in die entsprechenden Methylether (96) und (97) überführt werden. (96) und (97) wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert.

Die geringe Superposition der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, C_6D_6) des Dimethylethers (97) erlaubt eine vollständige Auswertung dieses Spektrums. Das Singulett bei τ = 4.27 wurde den Protonen H^2/H^3 zugeordnet. Die Protonen H^5,H^6,H^7 bzw. H^7,H^8,H^9 bilden ein ABX-System, dessen AB-Teil bei τ = 4.58 zentriert ist. Wertet man dieses Teilspektrum nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen [112] aus,

so erhält man für die Protonen H^5 bzw. H^8 eine chemische Verschiebung von $\tau = 4.52$, für die Protonen H^6 bzw. H^8 von $\tau = 4.65$. Die Kopplungskonstanten wurden mit $J_{H^5,H^6} = 5.7$ Hz, $J_{H^6,H^7} = 2.4$ Hz und $J_{H^5,H^7} = -1.9$ Hz ermittelt. Der X-Teil dieses Teilspektrums ist durch Kopplung mit dem Proton H^{10} zusätzlich in ein AB-System aufgespalten ($\tau = 6.44$ (H^7) und $\tau = 6.75$ (H^{10})). Die Kopplungskonstante $J_{H^7,H^{10}}$ beträgt 8.0 Hz. Die Protonen der Methoxylgruppen absorbieren bei $\tau = 6.87$.

Für die Korrelation derartiger Kopplungskonstanten mit Strukturparametern liegt ein umfangreiches Datenmaterial vor [113]. So läßt sich aus der Kopplungskonstanten $4_J = -1.9$ Hz der Torsionswinkel φ nach Sternhell mit $\varphi \approx 30^\circ$ ermitteln. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der

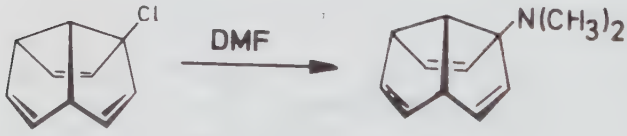


Röntgenstrukturanalyse des Kohlenwasserstoffs [57] ermittelten Wert von 32.3°. Auch die vicinale Kopplungskonstante $J_{H^5,H^6} = 5.7$ Hz steht im Einklang mit der durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelten normalen Geometrie der Cyclopenten-Ringe im Triquinacen. Die Kopplungskonstante $J_{H^7,H^{10}}$ hat einen für gesättigte Kohlenstoffatome hohen Wert von 8.0 Hz. Nach der Karplus-Conroy-Kurve [114] läßt sich dieser Wert nur dann erklären, wenn die Wasserstoffatome H^7 und H^{10} annähernd auf Deckung stehen. Auch diese Annahme wird durch die Röntgenstrukturanalyse des Kohlenwasserstoffs bestätigt.

2.4. Darstellung des 1-Dimethylamino-triquinacens

Wegen der gefundenen großen Reaktivität des Monochlorids (88) wurde versucht, neben der schon beschriebenen Hydrolyse eine Aminolyse mit Dimethylamin durchzuführen.

Es ist bekannt [115], daß sich Dimethylformamid (DMF) in der Nähe seines Siedepunktes in Dimethylamin und Kohlenmonoxid zersetzt. Deshalb wurde eine Lösung von 1-Chlor-triquinacen (88) in DMF drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach gaschromatischer Trennung wurde eine farblose ölige Substanz erhalten, die sich in verdünnter Salzsäure löste und nach Zusatz von Lauge wieder mit Ether extrahierbar war. Es mußte sich demnach um ein Amin handeln. Das

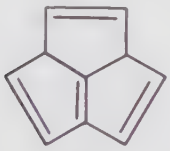


(88) (98)

^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) zeigte Signale bei τ = 4.37 (s,4H); 4.43 (s,2H); 6.19 - 6.64 (AB_2-System, 3H) und 7.78 (s,6H). Diese Befunde und das Massenspektrum mit einem Molekülion bei m/e = 173 zeigten, daß es sich bei dieser neuen Verbindung nur um das 1-Dimethylaminotriquinacen (98) handeln konnte.

2.5. Versuche zur Darstellung von Brückenkopfolefinen des Triquinacens

Olefinische Doppelbindungen, die von einem der vier Brückenköpfe des Triquinacens (3) ausgehen, sind, wie Modellbetrachtungen zeigen, ohne weiteres denkbar. Man erhält auf diese Weise zwei Typen von Brückenkopfolefinen: eine Gruppe, die eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C-1 und C-10 (99) und eine andere, die die Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 (C-9) (100) hat.



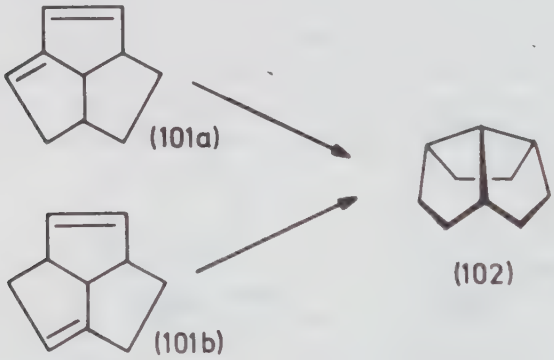
(99)

(100)

Erste Hinweise auf die Stabilität derartiger Verbindungen erhielten wir, als ein Kohlenwasserstoff (101), der als Nebenprodukt der Triquinacen-Synthese nach Jacobsen [9b] auftritt, näher untersucht wurde. Das Molekulargewicht dieses Kohlenwasserstoffs, bisher unbekannter Struktur, war von E. Jacobsen [9b] mit 132 ($C_{10}H_{12}$) bestimmt worden.

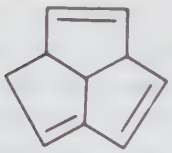
Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt olefinische und aliphatische Protonensignale im Verhältnis 3:9. Bei der Hydrierung über 10 % Palladium auf Aktivkohle in Methanol wurden sehr schnell zwei Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt war identisch mit dem bekannten [9b,116] Tricyclo[5.2.2.$0^{4,10}$]decan (Triquinacan) (102).

Dieses unbekannte Olefin hatte also dasselbe Kohlenstoffgerüst wie das Triquinacen. Da im NMR-Spektrum nur die Absorptionen von drei olefinischen Protonen sichtbar waren, mußte eine der zwei Doppelbindungen in (101) trialkylsubstituiert sein. Im Tricyclo[5.2.2.$0^{4,10}$]decan-Gerüst ist dieser Substitutionstyp nur an einem der Brückenköpfe möglich. Für ein derartiges Dien lassen sich zwei alternative Strukturen (101a) und (101b) aufstellen.

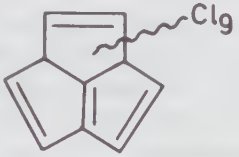


Eine Unterscheidung zwischen beiden Strukturen ist aufgrund des NMR-Spektrums von (101) möglich. Es zeigt nämlich nur zwei Zwei-Protonensignale bei τ = 6.79 und τ = 6.91 - 7.39, die allylischen Protonen zuzuordnen sind. In Struktur (b) sind dagegen 7 Allyl-Protonen vorhanden. Dem Brückenkopfolefin (101) muß also die Struktur (a) zugeordnet werden. Modellbetrachtungen zeigen, daß (101) keine sehr große Ringspannung besitzen sollte. Die im Molekül vorhandene s-trans-Butadien-Einheit ist nur geringfügig verdrillt, so daß (101a) auch energetisch gegenüber (101b) begünstigt sein sollte. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Lösung und unter Sauerstoffausschluß im Tiefkühlschrank monatelang haltbar. Bei Raumtemperatur polymerisiert er dagegen rasch.

Von verschiedenen Arbeitsgruppen [117,118] sind mittlererweile weitere Brückenkopfolefine des Triquinacen-Systems dargestellt worden. So gelang L. Paquette [117] die Synthese des Isotriquinacens (103).



(103)



(104)

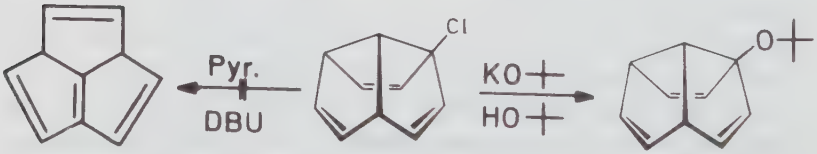
T. Jacobsen [118] konnte zeigen, daß das Nonachlorderivat (104) bei 200°C in der Gasphase im Gleichgewicht mit seinem Dimeren steht.
Während dieser Arbeit stellt sich die Frage, ob unsubstituierte Derivate der Tricyclo[5.2.1.$0^{4,10}$]decatetraene (99) und (100) aus Brückenkopf-substituierten Triquinacenen zugängig sind. Ausgehend von 1-substituierten Triquinacenen sollten zwei verschiedene Isomere darstellbar sein.

(105)

ß-Eliminierung sollte zum 1(10),2,5,8-Tetraen (99), δ-Elimi-

nierung dagegen zum 1(2),3,5,8-Tetraen (100) führen. Derartige δ-Eliminierungen aus Cyclopentenen sind bereits beschrieben worden [119]. Beide Moleküle sind Dihydroacepentalene. Ausgehend von 1,4-disubstituierten Triquinacenen sollte auch Acepentalen (105) [120], ein bisher unbekanntes gekreuzt konjugiertes 10 π-System darstellbar sein.

Erst Versuche zur Darstellung von (99) und (100) wurden mit dem 1-Chlortriquinacen (88) unternommen. Obwohl (88) im kristallinen Zustand extrem thermolabil ist, zeigt dieses Chlorid bei Anwesenheit von Base und in Lösung eine hohe thermische Stabilität. So gelang es nicht, bei 210°C mit Pyridin oder mit Diazabicycloundecen [121] bei 90°C Chlorwasserstoff zu eliminieren; (88) blieb unverändert und wurde erst bei der wäßrigen Aufarbeitung hydrolysiert.



(99) (88) (106)

Bei der Umsetzung mit Kalium-tert-Butanolat in tert-Butanol wurden zwei Produkte isoliert. Nach gaschromatographischer Abtrennung und spektroskopischer Charakterisierung mußten ihnen aber die Strukturen des 1-Hydroxytriquinacen (92) und des 1-tert-Butoxytriquinacens (106) zugeordnet werden. Da di-tertiäre Ether sehr leicht hydrolytisch gespalten werden, ist es nicht verwunderlich, daß neben 1-tert-Butoxytriquinacen (106) auch 1-Hydroxytriquinacen (92) erhalten wurde.

Die Bildung des tert-Butylethers (106) ist auf zwei verschiedenen Wegen denkbar:

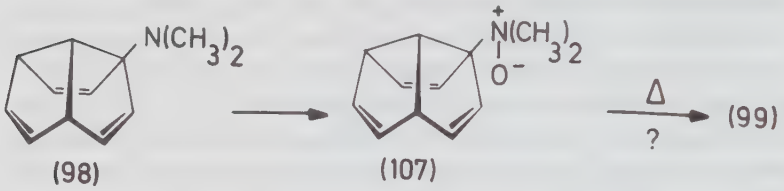
Die bei der Darstellung gespannter cyclischer Olefine verwendeten Basen können an das entstehende Produkt nucleophil addiert werden. So wird z.B. bei der Synthese von Cyclopropenen durch ß-Elminierung mit tert-Butanolat das gebildete Cyclopropen sofort nucleophil angegriffen. Als Produkte werden lediglich tert-Butylether isoliert [122]. Das intermediäre Auftreten eines Cyclopropens konnte durch Isotopenmarkierung des Ausgangsmaterials nachgewiesen werden. Auch aus dem 1-Chlortriquinacen könnte intermediär das gesuchte Brückenkopfolefin (99) entstanden sein. Nucleophiler Angriff des Butanolat-Anions an die gespannte C=C-Doppelbindung sollte dann zu dem tert-Butylether (106) führen.

Die Bildung von (106) kann aber auch durch einen nucleophilen Austausch von Chlor gegen Butanolat erklärt werden. Trotz der großen sterischen Hinderung hätte tert-Butanolat dann nicht als Base, sondern als Nucleophil reagiert.

Zwischen diesen beiden möglichen Wegen kann man einfach unterscheiden: Verwendet man anstelle von tert-Butanolat in tert-Butanol die entsprechenden deuterierten Derivate, dann sollte bei Weg I das entstehende Produkt in 10-Stellung deuteriert sein. Erfolgt die Bildung des tert-Butylether (106) dagegen nur über einen nucleophilen Angriff des tert-Butanolat-Anions auf das gebildete Carbeniumion, dann sollte der H/D-Austausch in 10-Stellung ausbleiben.

Empfindliche Olefine lassen sich sehr schonend durch Cope-Eliminierung [123] der Aminoxide darstellen. Das Dimethylaminotriquinacen (98) ist aus dem Chlorid (88) leicht zugänglich (siehe Kapitel II.2.4.).

Überführung in das Aminoxid (107) und anschließende thermolytische Eliminierung nach Cope sollte dann zu Dihydroacepentalenen (99) und (100) führen.



Auch das 1,4-Dichlortriquinacen (89) sollte in sein Bis-dimethylaminoderivat und in das Aminoxid überführbar sein. Wird die Cope-Eliminierung dieses Aminoxids in Anwesenheit guter Olefinkomplexbildner oder reaktiver Dienophile ausgeführt, so sollte auch das monomere Acepentalen abfangbar sein. Versuche in dieser Richtung stehen bisher noch aus.

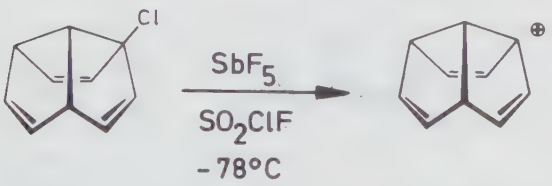
3. Freie Brückenkopfkationen des Triquinacen-Systems

Seit einigen Jahren ist es möglich, Brückenkopf-Carbeniumionen nach der von Olah [124] eingeführten Methode direkt NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Dieses gelingt bei tiefen Temperaturen durch Umsetzung einer geeigneten Vorstufe mit einer starken Lewis-Säure wie Antimonpentafluorid (SbF_5) in einem gut solvatisierenden, aber äußerst wenig nucleophilen Lösungsmittel wie Sulfurylchloridfluorid oder Schwefeldioxid.

3.1. Das 1-Triquinacenyl-Kation (8)

Die qualitativ demonstrierte hohe Solvolysereaktivität und die daraus herleitbare Stabilität des 1-Triquinacenyl-Kations (8) legten den Versuch nahe, das freie Carbeniumion zu erzeugen und spektroskopisch nachzuweisen.

Dazu wurde entsprechend der Methode von Olah [124] unter Stickstoff zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des 1-Chlortriquinacens (88) in Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) tropfenweise eine ebenfalls gekühlte Lösung von Antimonpentafluorid in SO_2ClF gegeben.



(88) (8)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung bei -70°C

zeigte fünf Absorptionen bei τ = 0.95 (m,2H); 2.13 (m,2H); 4.17 (s,2H); 4.48 (t,1H) und 5.46 (m,1H), die auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen und ihrer Intensitäten dem freien Carbokation zugeordnet werden müssen.

Die beiden zu niedrigstem Feld verschobenen Signale sind den Protonen des dem kationischen Zentrum direkt benachbarten Dien-Systems zuzuordnen. Wertet man dieses Teilspektrum nach 1. Ordnung aus, so resultiert ein AB-System der Protonen H^3 bei 0.95 ppm und H^2 bei 2.13 ppm. Die Kopplungskonstante J_{H^2,H^3} beträgt 4.2 Hz. Der A-Teil dieses Systems ist durch weitere nicht aufgelöste Kopplungen aufgespalten. Das Signal für die am weitesten von dem kationischen Zentrum entfernten Doppelbindungsprotonen H^5,H^6, erscheint bei τ = 4.17 als Singulett. Das Signal bei τ = 4.48 ist dem zentralen Brückenkopf-Proton H^{10} zuzuordnen. Es ist durch Kopplung mit den beiden allyl-ständigen Protonen H^4,H^7 in ein schwach aufgelöstes Triplett ($J \approx 4$ Hz) aufgespalten, in dem weitere nicht aufgelöste Kopplungen vorhanden sind. Bei τ = 5.46 findet man ein breites Singulett (Halbwertsbreite $\approx$ 9 Hz), das den beiden Allylprotonen H^4,H^7 zuzuordnen ist.

Ein weiterer Strukturbeweis wurde durch die Aufnahme eines ^{13}C-NMR-Spektrums bei -90°C erbracht. Im Protonen-entkoppelten Spektrum wurden insgesamt sechs Signale gefunden,

von denen fünf bei Aufnahme eines "off-resonance"-entkoppelten Spektrums jeweils in ein Dublett aufspalten. Das sechste Signal bei niedrigstem Feld (δ = 252.97 ppm) dagegen blieb ein Singulett, es wurde deshalb dem kationischen Kohlenstoffatom C-1 zugeordnet. Seine chemische Verschiebung ist für ein Brückenkopf-Kation extrem niedrig. Die übrigen Signale wurden entsprechend dem ^{1}H-NMR-Spektrum wie folgt zugeordnet: δ = 195.15 ppm (C-3,C-8); 137.86 ppm (C-2,C-9); 134.33 ppm (C-5,C-6); 77.67 ppm (C-10); 56.48 ppm (C-4,C-7.

(8) (96)

Zusätzlich gelang es, daß Kation (8) auch chemisch nachzuweisen. Dazu wurde eine Lösung von (8) in SO_2ClF bei -78°C zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von Natriummethylat in Methanol gegeben. Es entstand ein einziges Produkt, das nach gaschromatographischer Isolierung mit 1-Methoxytriquinacen (96) indentisch war.

Das 1-Triquinacenyl-Kation (8) war kinetisch nicht sehr stabil. Wurde die Temperatur erhöht, so war schon ab -40°C ^{1}H-NMR-spektroskopisch eine starke Veränderung des Spektrums zu beobachten. Es erfolgte eine irreversible Linienverbreiterung, definierte Signale eines eventuellen Umlagerungsproduktes konnten nicht registriert werden. Offenkettige Divinylkationen lagern, wie Sorensen [125]

zeigen konnte, bei etwa -40°C in Cyclopentenyl-Kationen um. Eine entsprechende Umlagerung des 1-Triquinacenyl-Kations (8) würde zu dem tetracyclischen Allylkation (108) führen.

(8) (108)

Dieses "Allylkation (108)" sollte aber eine sehr viel höhere Ringspannung aufweisen als das Divinylkation (8). Die Aktivierungsenergie dieser Umlagerung mußte aus spannungsenergetischen Gründen beträchtlich sein. Die Bildung von (108) wäre damit erst bei erhöhter Temperatur nachweisbar, wenn nicht andere Prozesse (z.B. kationische Polymerisation) konkurrieren würden. Das Experiment bestätigt diese Vermutung.

3.2. Kationen aus 1,4-Dichlortriquinacen (89)

Nach dem in 3.1. beschriebenen Verfahren wurde versucht, auch aus dem 1,4-Dichlortriquinacen (89) ein freies Brückenkopfkation darzustellen.

Aus (89) sollte dabei entweder ein Monochlormonokation (109), ein 1,4-Dikation (110) oder ein überbrücktes Chloroniumion der Struktur (111) gebildet werden. Es ist bekannt, daß Tetramethylenchloroniumionen recht stabil sind, sie bilden sich bevorzugt aus 1,4-Dihalogenbutanen [126,127].

(109)

(110)

(111)

Bei der Aufnahme des ^{1}H-NMR-Spektrums (60 MHz, SO_2ClF) bei -70°C wurden fünf Signalgruppen bei τ = 0.35 (s,2H); 1.36 (m,2H); 1.69 (m,2H); 3.03 (s,1H); 3.78 (s,1H) registriert.

Da (110) und (111) jeweils über eine Spiegelebene durch die Atome C-7 und C-10 verfügen, das Monochlormonokation (109) dagegen ohne Symmetrieelement ist, sollte es möglich sein, aufgrund des NMR-Spektrums zwischen diesen drei Strukturen zu unterscheiden. Da nur fünf Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:2:2:1:1 gefunden wurden, sollten diese Spezies über mindestens eine Spiegelebene verfügen, die Struktur (109) scheidet damit aus.

Im Vergleich mit dem Spektrum des 1-Triquinacenyl-Kations (8) sind alle Signale paramagnetisch verschoben. Ein Zwei-Protonen-Signal erscheint bei extrem niedrigem Feld (τ = 0.35). Diese Befunde favorisieren die Struktur eines Dikations (110), jedoch ist eine Unterscheidung zwischen (110) und (111) nur auf der Grundlage des ^{1}H-NMR-Spektrums nicht eindeutig.

(110)

Für das 1,4-Dikation (110) läßt sich das ^{1}H-NMR-Spektrum wie folgt zuordnen:

Das Signal bei niedrigstem Feld (τ = 0.35) gehört zu den Protonen H^2,H^3, weil sie den positiven Ladungen direkt benachbart sind. Bei einer Interpretation nach 1. Ordnung bilden die Protonen H^5,H^6 bzw. H^8,H^9 ein AB-System (J_{AB} = 4.5 Hz) mit den chemischen Verschiebungen τ = 1.36 und τ = 1.69. Der A-Teil dieses AB-Systems ist deutlich jeweils in ein Dublett (J = 1.5 Hz) aufgespalten, im B-Teil lassen sich nur kleine, nicht aufgelöste Kopplungen vermuten. Da in einem Allylsystem die vicinale Kopplungskonstante ^{3}J immer wesentlich größer ist als die allylische ^{4}J, muß die Kopplungskonstante J = 1.5 Hz der Kopplung zwischen den Protonen H^6 und H^7 entsprechen. Damit bilden H^6 bzw. H^8 den A-Teil, H^5 bzw. H^9 den B-Teil dieses Teilspektrums. Der große Elektronenzug von zwei benachbarten positiven

Zentren führt zu einer starken Entschirmung des zentralen Brückenkopf-Protons H^{10}. Man findet ein breites Singulett bei $\tau = 3.03$. Das Signal bei $\tau = 3.78$, ein stark verbreitertes Singulett, wird dem allyl-ständigen Proton H^7 zugeordnet. Auch das Signal dieses Protons ist, bedingt durch die positiven Partialladungen am C-6 und C-8, stark zu tiefem Feld verschoben.

Eine Unterscheidung, ob die offene Struktur eines Dikations (110) oder die eines überbrückten Chloroniumions (111) vorliegt, sollte auf Grund eines ^{13}C-NMR-Spektrums möglich sein [127]. Deshalb wurde auch von diesem Kation ein ^{13}C-NMR-Spektrum gemessen. Schon die Aufnahme eines Protonen-entkoppelten Spektrums führte zu einem erstaunlichen Befund; statt der erwarteten sechs Signale wurden 10 Signale registriert. Durch Aufnahme eines Spektrums in "off-resonance"-Entkopplungstechnik und durch Vergleich mit demjenigen des Monokations (8) konnte dem diesmal gebildeten Kation nur die Struktur eines 4-Chlortriquinacenylkations-1 (109) zugeschrieben werden.

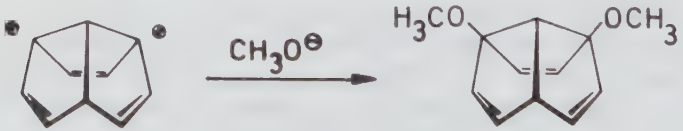
Es wurden Signale bei $\delta = 243.68$ ppm (C^+); 195.61 ppm (C-8); 183.28 ppm (C-3); 138.70 ppm (C-9); 138.42 ppm (C-2); 133.83 ppm (C-5); 132.69 ppm (C-6); 56.46 ppm (C-7); 73.61 ppm (C-4) und 84.55 ppm (C-10) gefunden.

Man sieht sehr deutlich, daß der Chlor-Substituent in

4-Stellung nicht nur über seinen induktiven Effekt die Elektronendichte im Molekül beeinflußt. In diesen kationischen Spezies kommt vielmehr auch sein mesomerer Effekt, wie man ihn nur bei der elektrophilen aromatischen Substitution kennt, zum Tragen. Nicht nur am C-3, sondern sogar noch am C-1 wird die Elektronendichte erhöht. Im Vergleich mit dem Monokation (8) findet man Differenzen in der chemischen Verschiebung um $\Delta\delta$ = 11.87 ppm für C-3 und um $\Delta\delta$ = 9.29 ppm für C-1 zu höherem Feld hin. Die chemischen Verschiebungen im nicht Chlor-substituierten Allyl-Teil dagegen sind innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen des Monokations (8) identisch.

Das obendiskutierte ^{1}H-NMR-Spektrum ist auch bei wohlwollender Interpretation mit (109) nicht vereinbar. Vor der Messung des ^{13}C-Spektrums wurde von der gleichen Probelösung leider kein Protonenresonanzspektrum aufgenommen, daher läßt sich zu diesem Zeitpunkt lediglich vermuten, daß eine unterschiedliche Wahl der Reaktionsbedingungen wie z.B. verschiedene SbF_5-Konzentrationen zur Erzeugung gänzlich verschiedener Spezies führte.

Die Klärung dieser Frage muß einer Wiederholung der Experimente vorbehalten bleiben. Dabei wird es notwendig sein, von derselben Probe sowohl ^{1}H- wie auch ^{13}C-NMR-Spektren zu registrieren.



(110) (97)

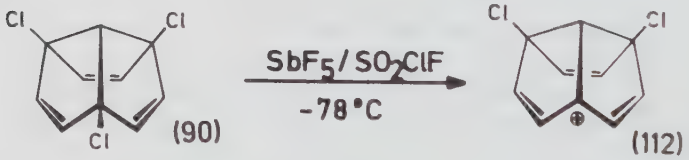
Ebenso wie bei (8) wurde auch hier versucht, einen chemischen

Nachweis durch Abfangen der kationischen Spezies mit Natriummethylat in Methanol zu erbringen. Hierbei wurde ein einziges Reaktionsprodukt isoliert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels erhielt man eine farblose, kristalline Substanz, die in allen spektroskopischen Eigenschaften mit dem Dimethylether (97) identisch war.

3.3. Kationen aus 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

Da es möglich schien, aus (89) ein 1,4-Dikation zu erzeugen, wurde ebenso versucht, aus dem 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) ein freies Brückenkopfcarbeniumion darzustellen und NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

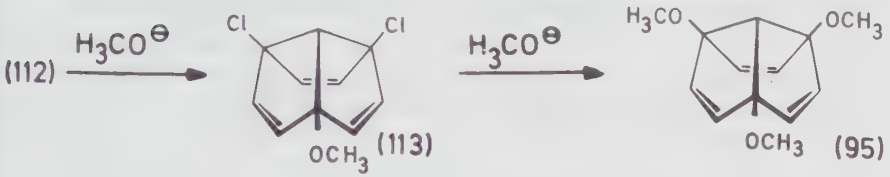
Bei der Zugabe von Antimonpentafluorid zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von (90) in SO_2ClF, wurde eine hellrote, klare Lösung erhalten, deren ^{1}H-NMR-Spektrum Signale bei τ = 1.50 (A-Teil, 2H); 2.00 (B-Teil eines AB-Systems, 2H); 4.00 (s,2H); 4.40 (s,1H) zeigte. Diese NMR-Daten sind nur mit der Struktur eines Dichlormonokations (112) vereinbar.



Die Strukturzuordnung wurde durch ein ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt. Wie aufgrund der Symmetrie des Moleküls zu erwarten war, werden sechs Signale bei δ = 237.03 ppm (C^+); 183.92 ppm (C-3,C-8); 138.79 ppm (C-2,C-9); 132.38 ppm (C-5,C-6); 91.69 ppm (C-10) und 72.29 ppm (C-4,C-7) registriert.

Ein chemischer Nachweis von (112) wurde auf zwei verschiedenen Weisen versucht. Das Abfangen des Carbeniumions mit Natriummethylat in Methanol führte zu einem einzigen kristallinen Produkt, das nach Vergleich mit einer

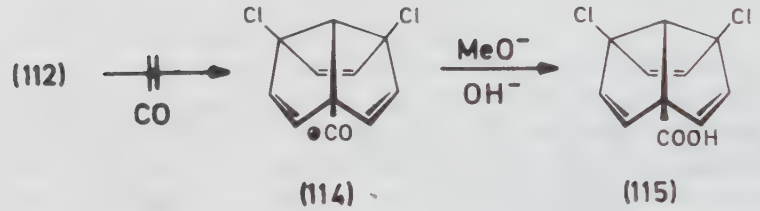
authentischen Probe identisch war mit dem 1,4,7-Trimethoxytriquinacen (95). Gilt das oben Gesagte über die Struktur des Kations, so muß in der Reaktionslösung, die nach Abfangen der kationischen Spezies erhalten wurde, nachträglich Methanolyse erfolgt sein.



Auch bei dem Versuch, nach der Methode von Olah [128] lediglich mit Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Puffer das Kation (112) abzufangen, wurde (95) als einziges Reaktionsprodukt isoliert.

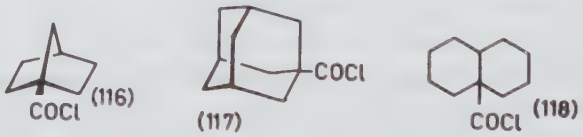
Ein weiterer Versuch wurde durch Umsetzen von (112) mit Kohlenmonoxid bei -78°C in SO_2ClF unternommen. Nach 8-stündigem Einleiten wurde die klare Lösung in eine auf -78°C gekühlte Natriummethylat-Lösung gegeben, nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit Wasser versetzt und kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt. Durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Ether wurde Trimethoxytriquinacen (95) isoliert. Aus der danach angesäuerten Lösung konnte jedoch die erwartete Carbonsäure (115) nicht extrahiert werden.

Aus (112) hatte sich also kein Oxocarbeniumion (114) gebildet.



(114) (115)

Nach Befunden von Olah [129,130] ist das Ausbleiben dieser Reaktion verständlich. Gerade die Decarbonylierung von Oxocarbeniumionen ist bei einer Reihe tertiärer Oxocarbeniumionen der bevorzugte Reaktionsschritt. So entstehen in der Reihe 1-Norbornyl-(116), 1-Adamantyl-(117) und 1-Decalylcarbonylchlorid-(118) bei der Acylierung von Benzol zunehmend Alkylierungsprodukte [130].



MOL% CO	0	56	80

Abb. 4: Abspaltung von Kohlenmonoxid bei der Acylierung von Benzol mit tertiären Säurechloriden.

Die Abspaltung von Kohlenmonoxid erfolgt dabei um so leichter, je stabiler das entstehende Carbeniumion ist. Die Stabilität der Carbeniumionen steigt an, weil in der Reihe (116-118) der Carbeniumion-Kohlenstoff zunehmend die energetisch bevorzugte planare Anordnung einnehmen kann.

Überträgt man diese Befunde auf das Kation (112), so könnte der Grund für das Ausbleiben der Carbonsäurebildung in der größeren Stabilität des Carbeniumions (112) gegenüber dem Oxocarbeniumion (114) liegen. Wie obenerwähnt, führt die Abflachung des Brückenkopf-C-Atoms im Kation zu einer vermehrten Ladungsdelokalisation und damit zu einer größeren Stabilität des Triquinacenyl-Kations (112).

3.4. Diskussion der Ergebnisse

Für die frei untersuchten Kationen findet man ansteigende kinetische Stabilität mit zunehmender Chlorsubstitution. Während für die Lösung des 1-Triquinacenyl-Kations (8) schon ab -40°C NMR-spektroskopisch starke Zersetzung beobachtet wird, ist (110) bis -10°C, (112) sogar bei +25°C, 15 Minuten stabil.

Wie die ^{13}C-NMR-Spektren bestätigen, vermindern die Chlorsubstituenten das Elektronendefinzit in der Divinylkation-Einheit, denn mit zuñehmender Chlorsubstitution verschieben sich die Absorptionen dieser Kohlenstoffatome zu höherem Feld (siehe Tabelle 4). Dieser Effekt muß auf eine mesomere Stabilisierung des Divinylkations durch die Chlorsubstituenten zurückgeführt werden. Der normalerweise zu beobachtende induktive Effekt der Chloratome, sollte das Elektronendefizit in dem Carbeniumion-System noch erhöhen. Im Dichlormonokation (112) ist im Vergleich zum Trichlorid (90) das Signal des chlorsubstituierten Kohlenstoffatoms um $\Delta\delta$ = 10.03 ppm zu höherem Feld verschoben. Dieser Effekt der Chloratome erstreckt sich über vier Bindungen bis zum kationischen Zentrum am Kohlenstoffatom C^1, daher findet man für dieses C-Atom beim Übergang von (8) zu (109) und zu (112), Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta$ = 9.29 ppm bzw. $\Delta\delta$ = 15.94 ppm.

Weitere interessante Aufschlüsse erhält man, wenn man das ^{13}C-NMR-Spektrum des 1-Triquinacenyl-Kations (8) mit demjenigen des Triquinacens (3) vergleicht:

HMO-Rechnungen [131] sagen eine symmetrische Ladungsverteilung mit jeweils 0.33 Einheiten in 1-,3- und 5-Stellung eines Divinylkations voraus. Auf den ersten Blick lassen die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im

1-Triquinacenyl-Kation (8) auf einen nur unvollständigen Ladungsausgleich schließen.

Tabelle 4: ^{13}C-chemische Verschiebungen im 1-Triquinacenyl-Kation (8) und im Triquinacen (3)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-10
Triquinacen	57.72	132.77	132.77	57.72	132.77	48.05
1-Triquinacenyl-Kation	252.97	137.86	195.15	56.48	134.33	77.67
$\Delta\delta$	-195.25	-5.09	-62.38	+1.24	-1.56	-29.62

Bedenkt man aber, daß das Kohlenstoffatom C-1 (δ = 252.97 ppm) tri-, C-3 (δ = 195.15 ppm) dagegen nur dialkylsubstituiert ist, so ist ein direkter Vergleich nur nach vorheriger Korrektur möglich. Das für einen derartigen Vergleich notwendige Datenmaterial ist leider sehr unvollständig. Methylsubstitution am terminalen Ende eines Allyl-Systems [132] verändert die ^{13}C-chemische Verschiebung um +42 ppm, Methylsubstitution an einfachen Carbeniumionen [133] dagegen nur um +10 ppm. Für Divinylcarbeniumionen * liegen dagegen überhaupt keine

* Substituierte Benzeniumionen sind zwar dargestellt und spektroskopisch untersucht worden [134,135]. Die Wasserstoffverschiebungen im unsubstituierten Benzeniumion [136] sind aber so schnell, daß selbst bei tiefen Temperaturen nur Mittelwertsignale erhalten werden.

Tabelle 5: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Triquinacenyl-Kationen und des 1,4,7-Trichlortriquinacens

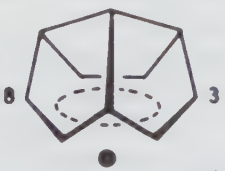
δ_{TMS} [ppm]

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
1-Triquinacenyl-Kation (8)	252.97	137.86	195.15	56.48	134.33	134.33	56.48	195.15	137.86	77.67
1-(4-Chlor-Triquinacenyl)-Kation (109)	243.68	138.70	183.28	73.61	132.69	133.83	56.46	195.61	138.42	84.55
1-(4,7-Dichlor-Triquinacenyl)-Kation (112)	237.03	138.79	183.92	72.29	132.38	132.38	72.29	183.92	132.38	91.69
1,4,7-Trichlortriquinacen (90)	82.32	133.74	133.74	82.32	133.74	133.74	82.32	133.74	133.74	81.58

derartigen Messungen vor. Legt man den Wert für das Allylkation zugrunde, so erhält man δ = 210 ppm für C-1 und δ = 195.15 ppm für C-3. Derartig geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen deuten auf eine nahezu symmetrische Ladungsverteilung in 1-,3- und 8-Stellung des 1-Triquinacenyl-Kations (8) hin. Eine symmetrische Ladungsverteilung kann sich aber nur bei einer planaren Anordnung der Divinylcarbeniumion-Einheit im Kation (8) bilden. Die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Messungen zeigen also, daß das Divinylcarbeniumion-System und damit zwei der drei Cyclopenten-Ringe im 1-Triquinacenyl-Kation nahezu planar angeordnet sind.

Das Kohlenstoffatom C-4 ist schwach (δ = +1.24 ppm) zu höherem Feld verschoben. Die starke positive Partialladung am C-3 sollte eigentlich eine starke paramagnetische Verschiebung bewirken; diese sollte zwar nicht so groß sein wie am C-10 (δ = -29.62 ppm), das dem positiven Zentrum direkt benachbart ist, trotzdem aber deutlich sichtbar sein.

Dieses Phänomen ist nicht ohne weiteres zu erklären. Einerseits wäre es möglich, daß aus der dritten Ethylen-Einheit über die Bindung C-4/C-5 Elektronen zur Verfügung gestellt werden, andererseits könnte dieser Effekt auch auf eine direkte Wechselwirkung zwischen den Enden des



(8)

Divinylsystems C-3 und C-8 und der dritten Doppelbindung

zurückzuführen sein. Die Kohlenstoffatome C-4 und C-7 sollten dann in ihren Eigenschaften zwischen denen allylständiger und Cyclopropan-Kohlenstoffatome stehen. Ließe sich dieser Effekt bestätigen, so besitzt das 1-Triquinacenyl-Kation (8) Eigenschaften eines Bishomo-Tropylium-Ions [136].

Dies sollte möglich sein, wenn man die spektralen Eigenschaften des überbrückten Divinylkations (119) und des Monoolefins (120) zum Vergleich heranzieht.

(120)

(119)

Relativ zu Tetrahydrotriquinacen (120) sollten sowohl im ^{1}H- wie auch im ^{13}C-NMR-Spektrum die Signale der Ethyleneinheit in (8) zu tieferem Feld verschoben sein, weil durch die Homokonjugation die Elektronendichte in der Ethyleneinheit verringert wird. Verglichen mit dem Divinylkation (119) sollten dagegen die NMR-Signale in der Divinylcarbeniumion-Einheit in (119) zu höherem Feld verschoben sein, weil das Elektronendefizit durch konjugative Effekte ausgeglichen wird.

Das Kation (119) ist leider bisher unbekannt, von (120) wurde nur das ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Vergleicht man die ^{1}H-chemischen Verschiebungen der Ethyleneinheit in (8) und (120), so findet man tatsächlich eine Tieffeldverschiebung um $\Delta\tau = -0.44$ ppm. Berechnet man hieraus nach gebräuchlichen Methoden [137,138] die Ladungsdichte in der Ethyleneinheit des Kations (8), so findet man, daß insgesamt 0.09 Einheiten

der positiven Ladung in die Ethyleneinheit delokalisiert sind. S. Winstein [16] berechnete für das 1,3-Bishomotropyliumion (9) eine Delokalisation von 0.3 Einheiten der

(9)

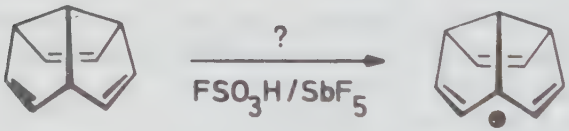
positiven Ladung in die Ethyleneinheit. Verglichen mit diesem Wert sind die berechneten 0.09 Einheiten im 1-Triquinacenyl-Kation sehr niedrig.

Da so geringe paramagnetische Verschiebungen auch auf Anisotropie- oder elektrische Feldeffekte zurückgeführt werden können, läßt sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit Sicherheit beweisen, daß das 1-Triquinacenyl-Kation Eigenschaften eines 1,3-Bishomotropyliumions hat.

4. Versuche zur Darstellung von Triquinacenyl- und Triquinacylkationen aus den Kohlenwasserstoffen

Es ist bekannt, daß Alkane durch Umsetzung mit extrem starken Säuren wie Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid ("Magic Acid") oder Fluorwasserstoffsäure/Antimonpentafluorid direkt in Carbeniumionen überführbar sind [139,140]. Die Reaktion erfolgte über eine Protonierung der C-H-Bindung und anschließende Wasserstoffabspaltung. So gelang es beispielsweise, direkt aus den Kohlenwasserstoffen das Adamantyl-, Cyclopentyl-, Norbornyl- und Decalylkation darzustellen [140].

Obwohl im Triquinacensystem eine bevorzugte Protonierung der Doppelbindungen wahrscheinlich war, wurde trotzdem versucht, Kationen durch Hydridabstraktion direkt aus den Kohlenwasserstoffen darzustellen.

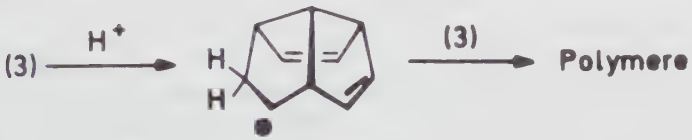


(3) (8)

Dazu wurde bei -78°C eine Lösung von Triquinacen (3) in Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von FSO_3H/SbF_5 versetzt. Selbst bei diesen Temperaturen trat eine sehr heftige Reaktion ein. Die Lösung färbte sich dunkel und es fielen schwerlösliche Produkte aus. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde zu einer gekühlten Natriummethylatlösung in Methanol gegeben, um ein eventuell entstandenes Carbeniumion in Form seines Methyl-

ethers abzufangen. Nach Aufarbeitung konnte aber weder ein Methylether noch ein anderes niedermolekulares Produkt nachgewiesen werden.

Es ist zu vermuten, daß auch bei diesen Temperaturen bevorzugt Protonierung der Doppelbindungen des Triquinacens erfolgt ist. Reaktion der so gebildeten 2-Triquinacenylkationen (122) mit weiteren Triquinacenmolekülen führte dann zur Polymerisation.

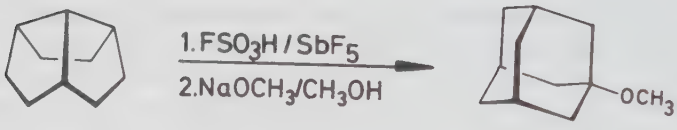


(122)

Durch weiteres Absenken der Temperatur sollte es möglich sein, das Kation (122) nachzuweisen. Die für unsere Untersuchungen interessanten Kationen in 1- oder 10-Position, sind unter diesen Reaktionsbedingungen nicht gebildet worden.

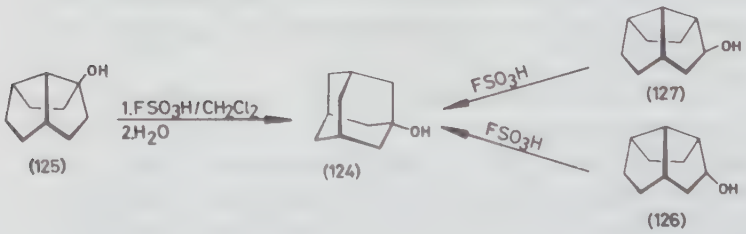
Als Vergleichsverbindung und zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen wurde auf dieselbe Weise auch das gesättigte Homologe von (3), das Triquinacan (102), mit FSO_3H/SbF_5 umgesetzt. Man erhielt eine klare, schwach gelbliche Lösung, die ebenfalls zu einer Natriummethylatlösung gegeben wurde. Aus dem so erhaltenen Reaktionsgemisch konnte ein gesättigter Methylether isoliert werden, der in allen Eigenschaften mit dem 1-Adamantylmethylether (123) identisch war. 1-Adamantylmethylether (123) wurde

dazu aus Adamantol (124) durch direkte Veretherung mit Methyljodid dargestellt.



(102) (123)

Ein primär gebildetes Triquinacylkation muß sich also selbst bei -78°C in das stabilere 1-Adamantylkation umgelagert haben. Dieser Befund wird durch Untersuchungen von L.A. Paquette [141] bestätigt, wonach sowohl aus 1-Triquinacanol (125) wie auch aus endo- und exo-2-Triquinacanol (126) und (127) durch Protonierung mit



(125) (124) (127) (126)

Fluorsulfonsäure und wäßriges Aufarbeiten jeweils ein 1-Adamantol (124) entstand.

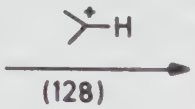
Da bei der Solvolyse von 10-Tosyloxy-triquinacen [142] keine Umlagerung erfolgt ist, in 1- und 2-Stellung funktionalisierte Triquinacane dagegen zu Adamantanen umlagern,

kann man vermuten, daß auch bei der Hydridabstraktion aus dem Kohlenwasserstoff ausschließlich Kationen in 1- und 2-Stellung gebildet worden sind.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Carbokationen ist die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit einem anderen Carbeniumion. Es gelingt auf diese Weise [143], Carbokationen darzustellen, wenn das gebildete Carbeniumion stabiler als das eingesetzte ist.

Auch diese Methode wurde auf Triquinacen angewendet. Dazu wurde Triquinacen bei -78°C in SO_2ClF sowohl mit dem tert-Butylkation (128) als auch mit dem Isopropylkation (129) umgesetzt.

(3)



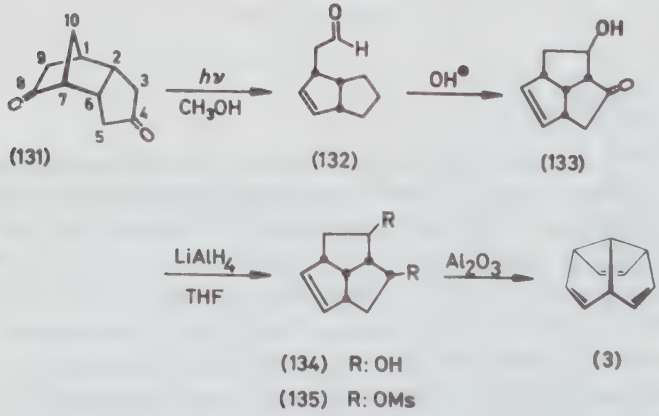
Lösungen von (128) bzw. (129) waren aus den entsprechenden Chloriden durch Umsetzung mit Antimonpentafluorid nach bekannten Verfahren [144] frisch dargestellt worden. Bei der Umsetzung mit dem tert-Butylkation (128) konnte bei -70°C NMR-spektroskopisch nur der Kohlenwasserstoff (3) nachgewiesen werden. Mit dem Isopropylkation (129) dagegen wurden bereits bei -78°C nur polymere Produkte erhalten.

Man kann vermuten, daß auch hier die eindeutig bevorzugte Reaktion ein elektrophiler Angriff auf die C=C-Doppelbindung gewesen ist. Für das vollständige Ausbleiben der Reaktion mit dem tert-Butylkation (128) sind wohl vor allem sterische Gründe verantwortlich zu machen.

5. Photochlorierung von endo-Dicyclopentadien. Ein möglicher Syntheseweg zu 10-substituierten Triquinacenen

Wie oben gezeigt wurde, liefert die radikalische Substitution des Triquinacens (3) ausschließlich allylsubstituierte Derivate. Für die Darstellung von 10-substituierten Triquinacenen ist es daher notwendig, den Substituenten schon vor oder während der Synthese des Gerüsts einzuführen.

In der von Deslongchamps [9d] entwickelten Triquinacen-Synthese, wird das tricyclische Gerüst ausgehend von demjenigen des endo-Dicyclopentadiens (130) aufgebaut. Die eigentliche Ausgangsverbindung ist das Tricyclo[5.2.1.$o^{2,6}$]-deca-4,8-dion (131). Die UV-Bestrahlung dieses Ketons führt zu dem bicyclischen Aldehyd (132), aus dem durch Aldolkonden-



(131) (132) (133)

(134) R: OH
(135) R: OMs

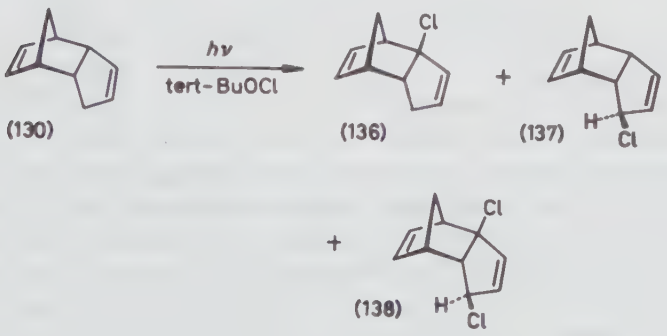
(3)

sation das Gerüst des Triquinacens (3) aufgebaut wird. Das entstehende Hydroxyketon (133) wird dann nach bekannten Methoden durch Reduktion zum trans-Diol (134), Bildung des

Mesylats (135) und anschließende ß-Eliminierung in das Triquinacen umgewandelt.

Wie kürzlich gezeigt werden konnte [145], ist die Ausgangsverbindung (131) dieser Triquinacen-Synthese auch direkt durch Hydroborierung und Oxidation aus endo-Dicyclopentadien (130) darstellbar. Ausgehend von einem in 2-Position geeignet substituierten endo-Dicyclopentadien sollte es möglich sein, 10-substituierte Triquinacene darzustellen. Erste Versuche dazu liegen vor.

Nach den Erfahrungen bei der radikalischen Substitution am Triquinacen, sollten die beiden Allyl-Positionen 2 und 5 im Dicyclopentadien besonders aktiviert sein. Sie sind Teil des nahezu spannungsfreien Cyclopentenrings, Position 2 ist zusätzlich ein tertiäres Zentrum. Die beiden Allyl-Positionen 1 und 7 dagegen gehören zum Norbornen-Teil dieses Gerüstes. Wie P.K. Freeman [101] zeigen konnte, sind die Norbornen-Brückenkopfpositionen sogar desaktiviert. Es ließ sich also mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß die radikalische Substitution im Dicyclopentadien-System bevorzugt in der gewünschten Position 2 erfolgen sollte.

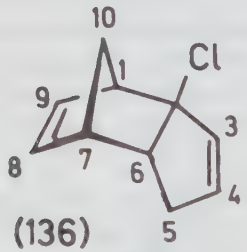


(130) (136) (137) (138)

Daher wurde Dicyclopentadien (130) bei -50°C mit tert-Butyl-

hypochlorit wie in 2.1 beschrieben photochloriert. Im Reaktionsgemisch ließen sich gaschromatographisch vier neue Produkte nachweisen. Drei Produkte konnten durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Hauptproduktes (rel. Anteil: 58 %) zeigte Signale bei τ = 4.01 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, H^8,H^9); 4.36 (AA'-Teil eines AA'XX', H^3,H^4); 6.94 (m,H^6); 7.08 (XX'-Teil, H^1,H^7); 7.46 (m,H^5_{exo}); 8.07 (AB-System, H^{10}_{syn},H^{10}_{anti}) und 8.46 (m,H^5_{endo}). Dieses NMR-Spektrum und das Massenspektrum mit zwei Molekülionen bei m/e = 166 und 168 im Verhältnis 3:1 zeigen, daß es sich bei diesem Produkt um das 2-Chlor-endo-Dicyclopentadien (136) handelt.



(136)

Auch bei dem zweiten Produkt (rel. Anteil: 28 %) handelt es sich, wie massenspektroskopisch festgestellt wurde, um ein Monochlorid. Sein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Signale bei τ = 4.10 (m,2H); 4.34 (m,2H); 5.73 (d,1H); 6.57 (m,1H); 6.95 (s,1H); 7.00 - 7.28 (m,2H); 8.53 (AB-System, 2H); diesem Produkt wurde die Struktur des anti-5-Chlor-endo-Dicyclopentadiens (137) zugeordnet. Durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum des bekannten anti-5-Hydroxy-endo-Dicyclopentadiens [146] konnte gezeigt werden, daß der Chlorsubstituent in 5-Position

anti-orientiert ist.

Die dritte Komponente (10 %) war ein Dichlorid. Das ^{1}H-NMR-Spektrum mit Signalen bei τ = 3.96 (m,2H); 4.22 (m,2H); 5.94 (d,1H); 6.64 - 6.98 (m,3H); 7.96 (AB-System, 2H) zeigt, daß es sich um das 2-Chlor-anti-5-Chlor-endo-Dicyclopentadien (138) handelt.

Die vierte Komponente (4 %), ein weiteres Monochlorid, konnte wegen ihres geringen Anteils und wegen der schlechten gaschromatographischen Abtrennbarkeit von (136) nicht charakterisiert werden.

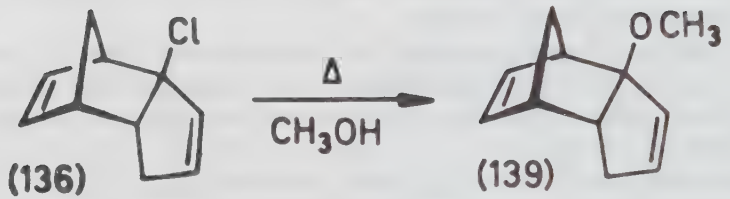
Alle Monochloride sind farblose Flüssigkeiten. (137) zersetzt sich bei Raumtemperatur sowohl in Lösung wie in Reinsubstanz rasch.

Wie erwartet, ist die Substitution überwiegend in 2-Stellung erfolgt. Mit dieser Reaktion ist also ein präparativ gangbarer Weg gefunden, um 2-substituierte endo-Dicyclopentadiene darzustellen.

Da der Chlorsubstituent während der folgenden Syntheseschritte den Reaktionsverlauf stören kann, galt es zu prüfen, ob er gegen einen anderen geeigneteren Substituenten austauschbar ist. Ein geeigneter Substituent sollte z.B. die Methoxy-Gruppierung sein. Deshalb wurde die Methanolyse des 2-Chlor-endo-Dicyclopentadiens (136) untersucht.

Wurde (136) in Methanol, in dem Spuren von Natriummethylat enthalten waren, 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann ließ sich nach dieser Zeit gaschromatographisch im Reaktionsgemisch nur ein einziges, neues Produkt nachweisen, bei dem es sich nach präparativer gaschromatographischer Trennung und spektroskopischer Charakterisierung um 2-Methoxy-endo-Dicyclopentadien (139) handelte. Die isolierte Ausbeute an (139) betrug 73 %. (139) ist eine in-

tensiv riechende farblose Flüssigkeit.



Sein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt große Ähnlichkeit mit dem des 2-Chlor-endo-Dicyclopentadiens (136). Es zeigt Signale bei τ = 4.08 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, H^8,H^9); 4.42 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, H^3,H^4); 6.92 (s,3H-OCH_3); 7.21 (m,1H,H^6); 7.29 (m,1H,H^9); 7.61 (m,1H,H^7); 7.75 (m,1H, H^5_{exo}); 8.24 (AB-System, H^{10}_{anti},H^{10}_{syn}) und 8.59 - 8.80 (m,H^5_{exo}).

Diese Methylethergruppierung sollte alle im Verlauf der weiteren Triquinacen-Synthese auftretenden Reaktionen nicht behindern. Für das daraus resultierende 10-Methoxy-Triquinacen stehen eine Reihe von Reaktionen zur Verfügung, um es in das Chlorid oder den Alkohol zu überführen. Chlorid wie auch Alkohol sollten geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung des 10-Triquinacenyl-Kations (11) sein.

III. Triquinacen-Homologe

1. Allgemeines

Cyclopropanringe zeigen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften eine gewisse Verwandschaft mit der Vinylgruppe, dieses gilt z.B. für ihre katalytische Hydrierbarkeit [147], ihr Verhalten gegenüber Elektrophilen wie Halogenen [148] oder Säuren [149] und ihre Fähigkeit, Übergangsmetallkomplexe [150] zu bilden. Röntgenbeugung [151], Messung der Kraftkonstante [152] und der ^{13}C-H-Kopplungskonstante [153] weisen auf weitere Ähnlichkeiten wie erhöhten p-Charakter der C-C-Bindungen, erhöhte Elektronendichte außerhalb der C-C-Verbindungslinie und den sp^2-Charakter der an den C-H-Bindungen beteiligten Kohlenstoffhydridorbitale hin. Diese Eigenschaften spiegeln sich auch im quantenmechanischen Bild des Cyclopropans [154,155] wieder. So enthält das Orbitalschema neben einem einfachen σ-Orbital zwei Orbitale, die man als quasi-π-Orbitale bezeichnen kann. Daher bleiben beim Ersatz einer C=C-Doppelbindung durch Cyclopropanringe in einem beliebigen Molekül die induktiven und konjugativen Effekte dieser Struktureinheit erhalten.

Im Triquinacen (3) sind die Ethyleneinheiten so angeordnet, daß sie sowohl untereinander als auch mit kationischen Zentren an den Brückenkopfpositionen in Wechselwirkung treten können. Photoelektronenspektroskopische Messungen zeigen die Wechselwirkung im Stammsystem (3) [13]. Versuche zum Nachweis homokonjugativer Wechselwirkungen in den Kationen des Triquinacens, sind durch Aufnahme der ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektren der freien Carbeniumionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden (vgl. Kapitel II).

Ersetzt man nun sukzessive die Doppelbindungen im Triquinacen durch Cyclopropanringe, so sollten auch in der Reihe der homologisierten Triquinacene (20-22) Verbindungen

mit interessanten Eigenschaften resultieren.

(20)

(21)

(22)

Man erhält die Verbindungen (20a) und (20b), die sich nur durch die räumliche Anordnung des Dreirings relativ zum Restmolekül unterscheiden, wenn man nur eine C=C-Doppelbindung durch einen Cyclopropan-Ring ersetzt.

(20a)

(20b)

Da nur in der Ebene des Dreirings die Elektronendichte groß ist, kann eine nennenswerte Überlappung zwischen Cyclopropanorbitalen und π-Orbitalen der Ethyleneinheiten nur in der exo-Verbindung (20a) vorhanden sein. Der Nachweis dieser homokonjugativen Wechselwirkung sollte durch photoelektronenspektroskopische Messungen möglich sein.

Ist eine derartige Wechselwirkung auch oder besonders im angeregten Zustand vorhanden, so sollte sich dieses im photochemischen Verhalten von exo- (20) widerspiegeln, d.h. Photoisomerisierungen sollten unter Beteiligung des Cyclopropanringes ablaufen. So könnte z.B. $[\pi^2_s + \sigma^2_s]$-Cycloaddition zwischen Dreiring und Doppelbindung zum Isomeren (140) führen.

(20a) (140)

Intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen zwischen einem Cyclopropanring und einer C=C-Doppelbindung sind wiederholt beschrieben worden [156,157]. Auch Di-π-Methan-Umlagerungen unter Beteiligung des Dreirings sind denkbar.

Ersetzt man alle Doppelbindungen in (3) durch Cyclo-

(22a)

propanringe, so kommt man zur Gruppe der Trishomotriquinacene.

Aus den obengenannten Gründen ist auch hier wieder die all-exo-Verbindung (22a) von besonderem Interesse. Konjugative Wechselwirkung aller Dreiringe untereinander würde zu einer cyclischen Elektronendelokalisation führen. Entsprechend der Terminologie von S. Winstein ist dieses Molekül als überbrücktes "Hexahomobenzol" [22] aufzufassen. Der Nachweis einer etwaigen cyclischen Elektronendelokalisation in (22a) sollte ebenfalls anhand des Photoelektronenspektrums möglich sein.

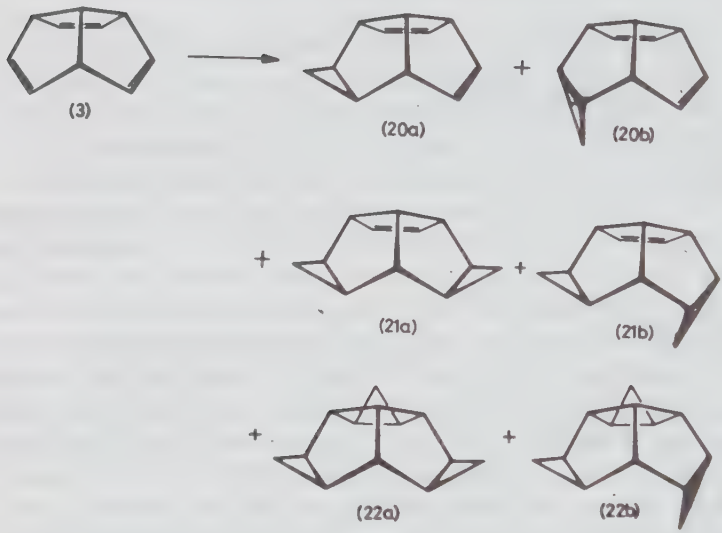
2. Darstellung der homologisierten Triquinacene

Für die Darstellung von Cyclopropanderivaten aus Olefinen sind eine Reihe unterschiedlicher Verfahren [158] bekannt. Während dieser Untersuchungen wurde die Addition von Carbenoiden an die Ethyleneinheiten des Triquinacens (3) zur Darstellung der homologisierten Triquinacene verwendet.

So wurde Triquinacen (3) nach der Methode von Gaspar und Roth [159] mit gasförmigem Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktion wurde abgebrochen, als sich der Anteil an dreifach cyclopropanierten Produkten nicht mehr änderte (siehe Tabelle 5). Nach dem analytischen Gaschromatogramm waren im Reaktionsgemisch sechs neue Komponenten enthalten, die durch präparative Gaschromatographie isoliert und mit spektroskopischen Methoden identifiziert werden konnten. Im Gaschromatogramm folgten jeweils zwei Produkte direkt aufeinander; nach ihren Massenspektren und C,H-Analysen handelte es sich jeweils um Isomeren-Paare mit den Molekulargewichten 144, 158 und 172.

Bei den beiden Produkten mit der kürzesten Retentionszeit (rel. Anteil 31 und 11 %) handelte es sich nach den ^{1}H-NMR- und Massenspektren um die beiden isomeren "Monohomotriquinacene" (20a) und (20b)*. Die Zuordnung der Strukturen gelang durch Vergleich beider Spektren. Von den beiden Isomeren zeigte dasjenige mit der kürzeren Retentionszeit ein Signal für die vier olefinischen Protonen bei τ = 4.39. Es handelte sich hierbei um vier dicht beieinander liegende Linien entsprechend einer Spin-Spin-Aufspaltung vom $A_2B_2X_2$-Typ, die Absorptionen des Isomeren mit der längeren Retentionszeit lagen dagegen zentriert bei τ = 4.58.

Daraus war zu schließen, daß die Verbindung mit der kürzeren



Retentionszeit das exo-Isomere (80a) sein müßte, entsprechend war die Komponente mit der längeren Retentionszeit das endo-Isomere, denn nur in diesem können die olefinischen Protonen durch den endo-ständigen Dreiring zusätzlich abgeschirmt [160],

---

* Systematische Namen: (20a) und (20b): exo- und endo-Tetracyclo[5.3.1.$0^{4,11}$.$0^{8,10}$]undeca-2,5-dien;
(21a) und (21b): exo,exo- und endo,exo-Pentacyclo-[6.3.1.$0^{2,4}$.$0^{5,12}$.$0^{9,11}$]dodec-6-en; (22a) und (22b): all-exo- und endo,exo,exo-Hexacyclo[7.3.1.$0^{2,4}$.$0^{5,13}$.$0^{6,8}$.$0^{10,12}$]tridecan.

d.h. diamagnetisch verschoben werden. Die Struktur wird weiter bewiesen durch das Verhältnis der NMR-Signalintensitäten der verschiedenen Protonenarten (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Relative Ausbeuten an cyclopropanierten Triquinacenen

Ausgangs-verb.	Methode	(3)	(20a)	(20b)	(21a)	(21b)	(22a)	(22b)
(3)	Gaspar-Roth							
	20facher Übersch.	26%	29%	17%	12%	10%	2%	4%
	40facher Übersch.	20%	31%	11%	18%	12%	3%	5%
(21a)	12facher Übersch.	-	-	-	86%	-	9%	5%
	60facher Übersch.	-	-	-	66%	-	22%	12%
(3)	Simmons-Smith							
	3.3facher Übersch.	4%	19%	5%	41%	4%	22%	5%

Den Isomeren mit der dritt- und viertlängsten Retentionszeit war aufgrund analoger Betrachtungen die Struktur von exo-, exo-Bishomotiquinacen (21a) und endo,exo-Bishomotiquinacen (21b) zuzuordnen (siehe Tabelle 6).

Die beiden Verbindungen mit den längsten Retentionszeiten halten ein massenspektroskopisch bestimmtes Molekulargewicht von 172; nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum waren es gesättigte Kohlenwasserstoffe, denen eindeutig die Strukturen des all-exo- und endo,exo,exo-Trishomotriquinacens (22b)* zukamen.

(22a)

(22b)

Die hohe Symmetrie (C_{3v}) des all-exo-Trishomotriquinacens (22a) ließ ein Verhältnis der NMR-Intensitäten von Brückenkopf-(H^a), α-Cyclopropylmethin-(H^b), Cyclopropylmethin-(H^c), endo-ständigen Cyclopropylmethylen und exo-ständigen Cyclopropylmethylenprotonen (H^d) von 1:3:6:3:3 erwarten. Das gefundene Intensitätsverhältnis 4:6:3:3 = (H^a + H^b): H^c : H^d stimmt mit diesen Erwartungswerten überein. Wie im Triquinacen (3) fallen auch hier die Protonensignale des zentralen Brückenkopfes und der α-Cyclopropylmethinprotonen zusammen. Die Zuordnung der Cyclopropylprotonen selbst geht davon aus, daß die vicinalen Kopplungskonstanten cis-ständiger Protonen am Dreiring größer sind als die trans-ständiger [161]. So findet man in dem Signal bei τ = 9.45 zwei Kopplungskonstanten J_{cis} = 8.2 Hz und J_{gem} = 4.3 Hz, im Signal bei τ = 10.35 dagegen J_{trans} = 4.0 Hz und J_{gem} = 4.3 Hz.

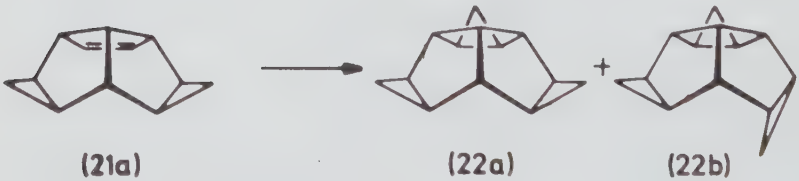
Schon durch die Zahl von sieben Signalgruppen (siehe Tabelle 6) erkennt man, daß das zweite Isomere nur das endo-, exo,exo-Trishomotriquinacen (22b) sein kann, das nur über eine Symmetrieebene verfügt. So erhält man z.B. für die Cyclopropylmethylenprotonen drei Signalgruppen bei τ = 9.07 (dt,1H), 9.38 - 9.76 (m,3H) und 10.44 (dt,2H), auch für die Cyclopropylmethinprotonen (τ = 8.44 und 8.68) und für die Brückenkopfprotonen (τ = 7.16 und 7.72) wurden komplexe Signalgruppen registriert.

Tabelle 7: ^{1}H-NMR-Daten der cyclopropanierten Triquinacene (chemische Verschiebung in τ)

Verbindung	Olefinische Protonen	Brückenkopf-Protonen	Cyclopropyl-Methin-Protonen	Cyclopropyl-Methylen-Protonen
(20a)	4.39 ($A_2B_2X_2$ System, 4H)	6.23 (m,1H) 6.85 (m,3H)	8.71 (dd,2H	9.43 (dt,1H) 10.10 (dt,1H)
(20b)	4.58 ($A_2B_2X_2$ System, 4H)	6.30 (m,1H) 6.58 (m,3H)	8.52 (m,2H)	9.66 (dt,1H) 9.90 (dt,1H)
(21a)	4.46 (s,2H)	6.88 (d,2H) 7.36 (dt,1H) 7.45 (d,1H)	8.72 (m,4H)	9.40 (dt,2H) 10.21 (dt,2H)
(21b)	4.50 (AB-System, 2H)	6.50 (dd,1H) 6.74 (dt,1H) 7.06-7.26 (m,2H)	8.48 (m,2H) 8.76 (dd,2H)	9.37-9.77(m,3H) 10.28 (dt,1H)
(22a)	-	7.47 (s,4H)	8.59 (dd,6H)	9.45 (dt,3H) 10.35 (dt,3H)
(22b)	-	7.16 (m,3H) 7.72 (m,1H)	8.44 (m,2H) 8.68 (m,4H)	9.07 (dt,1H) 9.38-9.76(m,3H) 10.44 (dt,2H)

Berücksichtigt man, daß für jeden Dreiring am Triquinacen-Gerüst eine exo- und eine endo-Stellung möglich ist, so sollte man eigentlich das Auftreten von zwei mono-, drei bis- und vier trishomologisierten Derivaten erwarten. Nach Betrachtung von Molekülmodellen schien es bereits unmöglich, daß mehr als ein Dreiring eine endo-Stellung einnehmen kann; bei zwei endo-ständigen Dreiringen würden sich die van der Waals-Radien der endo-ständigen Cyclopropylmethylenwasserstoffatome stark überlappen. Die Tatsache, daß nur sechs Cyclopropanierungsprodukte gefunden wurden, bestätigt diese Erwartung. Keine der isolierten Verbindungen enthielt mehr als einen endo-ständigen Dreiring.

So wird zwar bei der Cyclopropanierung der ersten Doppelbindung im Triquinacen (3) sowohl exo-(20a) als auch endo-Monohomotriquinacen (20b) gebildet; bei der Addition eines zweiten Mols Reagenz kann zwar exo-Monohomotriquinacen (20a) zu exo,exo- und endo,exo-Bishomotriquinacen weiterreagieren, das endo-Isomere (20b) wird dagegen nur von der exo-Seite her angegriffen. Dieselben Betrachtungen gelten auch für die nächsten Reaktionsschritte.



(21a) (22a) (22b)

Um das Verhältnis von exo- zu endo-Addition zu bestimmen, wurde eine 10 proz. Lösung von exo,exo-Bishomotriquinacen (21a) in Pentan mit Diazomethan/Kupfer(I)chlorid umgesetzt. Bei Anwendung eines 60-fachen Überschusses an Reagenz wurde

all-exo-(22a) und endo,exo,exo-Trishomotriquinacen (22b) in 33 % Ausbeute erhalten. Das Verhältnis von exo- zu endo-Additionsprodukten betrug 2.2:1.

Das aus Diazomethan und Kupfer(I)chlorid entstehende Carbenoid hat nur einen relativ geringen Raumbedarf. Es ist daher durchaus verständlich, daß der sterisch günstige Angriff von der exo-Seite nur um den Faktor 2 bevorzugt ist gegenüber dem Angriff von der sterisch abgeschirmten endo-Seite der C=C-Doppelbindung.

Bei der Anwendung eines Carbenoids mit einem größeren Raumbedarf, wie es z.B. während der Simmons-Smith-Reaktion [162] entsteht, sollte ein höheres endo/exo-Verhältnis zu erwarten sein. Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurde Triquinacen (3) nach Simmons-Smith [162] (Variante nach Conia [163]), in Ether mit einem 3.3-fachen Überschuß Reagenz umgesetzt. Neben Ausgangsmaterial (4 %) waren wieder sechs Komponenten in der Reaktionslösung gaschromatographisch nachweisbar und zwar: exo-Monohomotriquinacen (20a) (19 %), endo-Monohomotriquinacen (20b) (5 %), exo,exo-(21a) (41 %), endo,exo-Bishomotriquinacen (21b) (4 %), all-exo-(22a) (22 %) und endo,exo-, exo-Trishomotriquinacen (22b) (5 %).

Wie erwartet erfolgte hierbei bevorzugt exo-Addition, jedoch ist selbst bei Verwendung dieses Reagenzes auch der Angriff von der Unterseite des Moleküls her möglich. Auch bei der Simmons-Smith-Reaktion konnten trotz eines großen Überschusses an Reagenz nicht ausschließlich dreifach cyclopropanierte Triquinacene erhalten werden. Man kann vermuten, daß der erste Angriff eines Carbenoids an einer der Doppelbindungen des Triquinacens noch leicht erfolgt, Mehrfach-Cyclopropanierung aber in zunehmendem Maße sterisch gehindert wird.

Mono- und Bishomotriquinacen sind ähnlich wie das Stammsystem (3) farblose Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur und Sauerstoffzutritt schnell polymerisieren. Das all-exo-Trishomotriquinacen (22a) ist ein kristalliner Festkörper (Smp. 76.5°C).

3. Unsensibilisierte Bestrahlung von exo-Monohomotriquinacenen (20a)

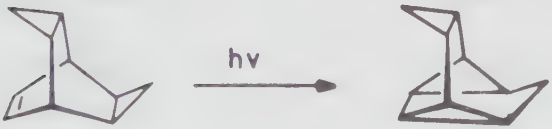
Triquinacen (3) isomerisiert bei der Bestrahlung unter Beteiligung aller drei im Molekül vorhandenen Ethylen-Einheiten zu Barettan (35). Wie oben dargestellt wurde, ist diese Reaktion als Di-π-Methan-Umlagerung mit nachfolgender [2+2]-Cycloaddition aufzufassen. Im Monohomotriquinacen ist eine der Ethylen-Einheiten durch einen Dreiring ersetzt worden. Es stellte sich die interessante Frage, ob durch diese Veränderung im Molekül das grundsätzliche Isomerisierungsschema verändert wird, das heißt, ob sich auch der Dreiring an [2+2]-Cycloadditionen oder Di-π-Methan-Umlagerungen beteiligt. Für eine Wechselwirkung ist es notwendig, daß der Dreiring exo-ständig angeordnet ist. Nur in dieser Anordnung ist eine nennenswerte Überlappung von quasi-π-Orbital des Dreirings mit einem π-Orbital einer Ethylen-Einheit zu erwarten. Eine Di-π-Methan-Umlagerung unter Beteiligung eines Dreirings, also formal eine "Homo-Di-π-Methan-Umlagerung", ist bisher noch nicht beobachtet worden. Sie sollte, wenn sie dem von H.E. Zimmermann [26] aufgestellten Umlagerungsschema folgt, zu Bicyclopropylen führen (142-145).

(142) (143) (144) (145)

Beispielsweise könnte das 3-Cyclopropyl-propen (142) über

Diradikale der Struktur (143) und (144) zum Bicyclopropyl (145) umlagern. Systeme, die man formal als "Homo-Di-π-Methan-Systeme" auffassen kann, sind zwar wiederholt einer photochemischen Isomerisierung unterworfen worden, doch reagieren diese Systeme bei Bestrahlung immer unter $[{}_{\pi}2_{s}+{}_{\sigma}2_{s}]$-Cycloaddition [156,157]. Zu diesen "Homo-Di-π-Methan-Systemen" gehört das Tricyclooctan (146) [156] und das Bishomobarrelen (147) [157], die bei UV-Bestrahlung in die [2+2]-Cycloaddukte (148) und (149) übergehen.

(146) (148)

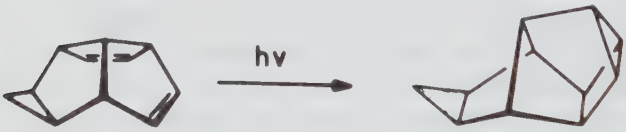


(147) (149)

Zum Vergleich mit dem Verhalten des Triquinacens und der Systeme (146) und (147) wurde eine 0.2 proz. Lösung von exo-Monohomotriquinacen (80a) in n-Pentan bei -28°C in einer Fallfilm-Umlaufapparatur mit einer 150 Watt Quecksilber-Mitteldrucklampe 54 Stunden durch einen Quarztauchkühler bestrahlt. Gaschromatographisch waren nach dieser Zeit im Reaktionsgemisch vier Komponenten nachweisbar, die sich durch präparative Gaschromatographie isolieren ließen. NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß die Komponente mit der längsten Retentionszeit identisch war mit dem Ausgangsmate-

rial.

Das Produkt mit der drittlängsten Retentionszeit war, wie das NMR-Spektrum zeigte, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, Signale im Bereich von Cyclopropylprotonen waren vorhanden. Linienzahl und Kopplungsaufspaltungen zeigten eine deutliche Ähnlichkeit mit dem Kohlenwasserstoff (39) der Triquinacen-Bestrahlung. Diese Befunde sowie sein massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht von 144 erlaubten die Zuordnung seiner Signale bei τ = 7.61 (d,2H, H^8); 7.84 (s,2H,H^7); 7.92 - 8.03 (m,2H,H^6); 8.09 - 8.25 (m,1H,H^5); 8.41 - 8.61 (m,1H,H^4); 9.35 - 9.51 (m,2H,H^3) und 9.73 - 10.09 (m,2H,H^1+H^2) zur Struktur eines Hexacyclo-[5.4.0.$0^{2,10}$.$0^{3,8}$.$0^{4,6}$.$0^{6,11}$]undecans (150).

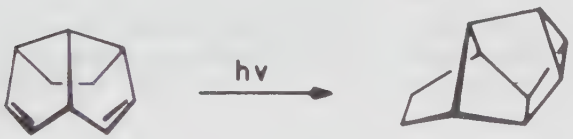


(20a) (150)

Das Produkt mit der zweitlängsten Retentionszeit war ein olefinischer Kohlenwasserstoff der Masse 146. Es handelte sich also hierbei nicht um ein Isomerisierungsprodukt. Sein NMR-Spektrum zeigte Signale bei τ = 4.40 (m,1H); 4.75 (m,1H); 6.85 (m,2H); 7.39 (m,1H); 7.71 (m,1H); 8.07 - 8.95 (m,6H); 9.39 (m,1H); 10.14 (m,1H). Auf Grund dieser spektralen Merkmale ist ihm die Struktur eines Dihydro-Monohomotriquinacens (151) zuzuordnen, das offenbar durch Photohydrierung aus (20a) entstand. Für den Kohlenwasserstoff mit der kürzesten Retentionszeit wurde massenspektrometrisch ein Molekulargewicht von 148 bestimmt, nach dem NMR-Spektrum

handelt es sich um ein Monoolefin ohne Cyclopropanring. Im NMR-Spektrum treten die für einen gesättigten Polycyclus typischen hochkomplexen Signalgruppierungen auf, nach dem Vergleich mit den NMR-Spektren der Hydrierungsprodukte des exo-Monohomotriquinacens (20a) muß diesem Monoolefin die Struktur (152) zugeordnet werden.

Die photochemische Isomerisierung des exo-Monohomotriquinacens ist also ohne Beteiligung des Cyclopropanrings erfolgt. Das Molekül zeigt damit dasselbe Verhalten wie das Dihydro-Triquinacen (153), aus dem bei der Bestrahlung auch als einziges Produkt der Kohlenwasserstoff (103) entsteht [164].



(153) (154)

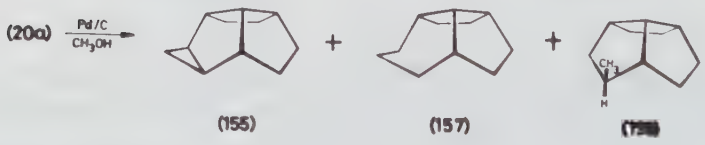
Sowohl beim exo-Monohomotriquinacen (20a) wie auch beim Dihydro-Triquinacen (153) treten keine Produkte einer vollständigen Di-π-Methan-Umlagerung auf.

Die bei der Bildung der beiden anderen Produkte erfolgte Photohydrierung ist ein bekanntes Phänomen [165,166]. Eine Vielzahl von Photoreaktionen ist von solchen Reduktionen begleitet.

4. Katalytische Hydrierung von exo-Monohomotriquinacen (20a) und exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)

Da für photoelektronenspektroskopische Messungen die Di- bzw. Tetrahydroderivate von exo-Monohomo- (155) und von exo,exo-Bishomotriquinacen (156) benötigt wurden, sollten diese Verbindungen durch katalytische Hydrierung aus den Olefinen (20a) und (21a) dargestellt werden.

Bei der Hydrierung von exo-Monohomotriquinacen (20a) über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle in Methanol wurden erstaunlicherweise mehr als für die Hydrierung der Dien-Einheit notwendigen zwei Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Die Reaktion wurde nach der Aufnahme von 2.4 Äquivalenten Wasserstoff abgebrochen; im Reaktionsgemisch ließen sich statt der erwarteten einen, insgesamt drei neue Komponenten gaschromatographisch nachweisen, denen auf Grund ihrer Massenspektren die Molekulargewichte 148, 150 und 150 zukamen.



Alle drei Produkte ließen sich durch präparative Gaschromatographie isolieren und anhand ihrer NMR-Spektren charakterisieren (siehe Tabelle 7). Es handelte sich hierbei um das Tetrahydro-exo-Monohomotriquinacen * (104), (rel. Anteil: 16 %), das Tricyclo[6.2.1.$0^{4,11}$]undecan (105) (33 %)

und um das exo-2-Methyltriquinacen (106) (51 %).

Tabelle 8: ^{1}H-chemische Verschiebungen der hydrierten Monohomotriquinacene (τ)

Verbindg.	Brückenkopf-Protonen	Gerüstprotonen	Protonen der Methyl-Grp.	Cyclopropyl Protonen
(155)	7.52 (m,4H)	7.98-9.24 (m,10H)	-	9.56 (dt,1H) 10.14 (dt,1H)
(157)	7.63 (m,4H)	8.13-9.47 (m,14H)	-	-
(158)	7.26 ($AB_3$1H) 7.58 (m,3H)	7.94-8.90 (m,11H)	9.01 (d,3H)	-

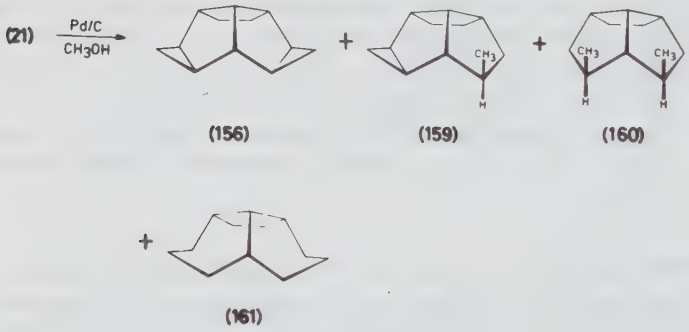
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Tetrahydro-Derivats (155) ist dem der Ausgangsverbindung (20a) sehr ähnlich. Auch im Spektrum von (158) sind die typischen chemischen Verschiebungen und Kopplungsaufspaltungen des Triquinacans (102) enthalten.

Außer der Dien-Einheit in (20a) wurde also auch der Cyclopropanring hydriert, ringgeöffnete Produkte (84 %) überwogen sogar bei weitem. Dabei erfolgte die Öffnung des Cyclopropanrings sowohl von der Kante als auch von der Unterseite des Moleküls.

---

*Systematischer Name: exo-Tetracyclo[5.3.1.$0^{4,11}$.$0^{8,10}$]-undecan.

Auch bei der Hydrierung von exo,exo-Bishomotriquinacen (21a) in Methanol über Palladium auf Aktivkohle, wurden mehr als das berechnete eine Äquivalent Wasserstoff aufgenommen. Wurde die Reaktion nach Aufnahme von 1.8 Äquivalenten Wasserstoff abgebrochen, so konnten gaschromatographisch im Reaktionsgemisch sechs Komponenten nachgewiesen werden, von denen vier durch präparative Gaschromatographie isoliert und mit spektroskopischen Methoden identifiziert wurden. Massenspektrometrisch wurden die Molekulargewichte mit 160, 162, 164 und 164 ermittelt.



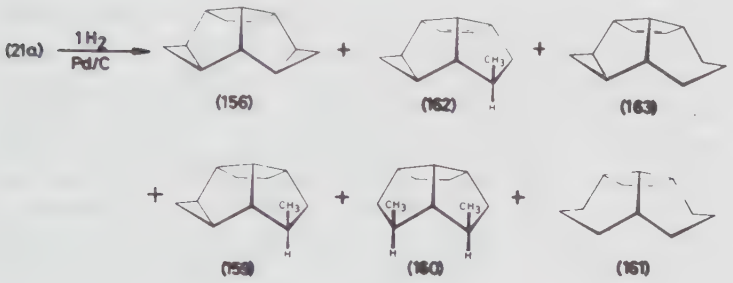
(156) (159) (160)

(161)

Es handelte sich also um ein Dihydro-, ein Tetrahydro- und zwei Hexahydroderivate, denen anhand ihrer ^{1}H-NMR-Spektren die Strukturen des Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacens (156) (37 %), exo-9-Methyl-exo-Monohomotriquinacens (159) (12 %), des exo-2,9-Dimethyltriquinacans (160) (17 %) und des Tricyclo[7.2.1.$o^{5,12}$]dodecans (161) (31 %) zukamen (siehe Tabelle 7).

Auch hier überwogen ringgeöffnete Produkte bei weitem. Besonders überraschend war die Produktzusammensetzung, wenn

die Reaktion bereits nach Aufnahme eines Äquivalents Wasserstoff abgebrochen wurde. Neben Ausgangsmaterial (21a) (30 %) konnten acht Komponenten gaschromatographisch nachgewiesen und sechs isoliert werden.



Wie die ^{1}H-NMR-Spektren zeigten, handelte es sich dabei um die vier schon bekannten Verbindungen (156) (27 %), (159) (7 %), (160) (4 %) und (161) (2 %). Neben diesen Produkten waren zwei weitere mit intakten Ethylen-Einheiten (NMR-Signale bei τ = 4.55 (m,2H)) bzw. (τ = 4.61 (m,2H)) aber hydriertem Cyclopropanring entstanden. Ihnen kamen die Strukturen des exo-6-Methyl-exo-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undec-2-ens (162) (10 %) und des Tetracyclo[6.3.1.$o^{2,4}$.$o^{5,12}$]-dodec-6-ens (163) (16 %) zu (siehe Tabelle 7).

Alle Befunde deuten darauf hin, daß sowohl im exo-Monohomotriquinacen (20a) wie auch im exo,exo-Bishomotriquinacen (21a) Doppelbindung und Cyclopropanring ähnlich schnell hydriert werden. Dieses ist erstaunlicher, da normalerweise [167] für die Hydrierung einer Cyclopropan-Einheit entweder Erhöhung von Temperatur und Druck oder Säurezusatz notwendig sind, um eine ähnlich große Hydriergeschwindig-

keit wie bei der C=C-Doppelbindung zu erzielen. Daß in diesen beiden Systemen die Hydrierung des Dreirings derartig schnell und spezifisch verläuft, muß mit den besonderen Strukturparametern dieser Moleküle zusammenhängen.

Tabelle 9: ^{1}H-chemische Verschiebungen der hydrierten exo,exo-Bishomotriquinacene

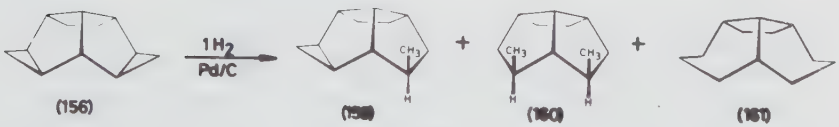
Verbindg.	Olefinisch. Protonen	Brücken-kopf-Protonen	Gerüst-Protonen	Protonen der Methyl-Grp.	Cyclopropylmethylenprot.
(156)	-	7.61 (s,4H)	8.80 (m,4H) 7.61 (d,4H)	-	9.49(dt,2H) 10.25(dt,2H)
(159)	-	7.53 (s,4H)	7.89-9.31 (m,9H)	9.01 (d,3H)	9.62(dt,1H) 10.19(dt,1H)
(160)	-	7.15 (AB_3-System 1H) 7.53 (m,3H)	8.07-8.87 (m,11H) 7.42-8.94 (m,12H)	9.02 (d,6H)	-
(161)	-	7.22 (AB_3-System 1H)	8.94-9.28 (m,7H)	-	-
(162)	4.55 (m,2H)	6.84-7.86 (m,3H)	8.24-9.02 (m,7H)		9.61(dt,1H) 10.17(dt,1H)
(163)	4.61 (m,2H)	6.90 (m,2H) 7.34 (AB_3 (1H))	8.03-9.21 (m,6H)	9.00 (d,3H)	9.60(dt,1H) 10.19(dt,1H)

Man kann vermuten, daß Triquinacen bedingt durch seine tellerförmige Gestalt, besonders gut an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Ein exo-ständiger Cyclopropanring würde die Haftung am Katalysator nicht behindern, gleichzei-

tig wird dadurch aber auch der Dreiring sehr nahe an die Katalysatoroberfläche herangebracht, so daß er sehr leicht hydriert werden kann. Die Struktur der Katalysatoroberfläche bewirkt, daß zwar bevorzugt Hydrierung von der Unterseite erfolgt, in einigen Fällen aber auch Hydrierung von der Kante des Moleküls möglich ist.

Obwohl es sich hier lediglich um Kohlenwasserstoffe handelt, haben wir Verhältnisse vorliegen, die man normalerweise nur bei poly-funktionellen biochemischen Makromolekülen antrifft. Für die spezifische Katalysatorwirkung sind zwei aktive Zentren im Molekül notwendig: Ein Zentrum, welches das Molekül am Katalysator fixiert sowie das Reaktionszentrum und den Reaktanden, hier Dreiring und katalytisch gebundenen Wasserstoff, in räumlicher Nachbarschaft zueinander anordnet und ein zweites Zentrum, an dem die chemische Veränderung, hier die Hydrierung, stattfindet.

Wenn diese Hypothese richtig ist, dann muß die Reaktion bei Fehlen jeglicher C=C-Doppelbindung nicht nur sehr langsam sondern auch unspezifisch ablaufen. Darum wurde Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacen (156) unter identischen Bedingungen hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr viel langsamer als bei der Hydrierung von (20a) und (20b).



Neben Ausgangsmaterial ließen sich drei Hydrierungsprodukte nachweisen, die nach gaschromatographischer Isolierung und

spektroskopischer Charakterisierung identisch waren mit drei der Hydrierungsprodukte des exo,exo-Bishomotriquinacens. Es handelte sich um die Produkte (159) (rel. Anteil: 73 %), (160) (17 %) und (161) (10 %).

Die anderen Produktverhätnisse zeigen, daß die Hydrierung nicht mehr bevorzugt von der Unterseite des Moleküls erfolgt. Wie allgemein bei der Hydrierung von Cyclopropanderivaten beobachtet wird [168], findet in (156) eine bevorzugte Öffnung der am wenigsten substituierten Dreiringbindung * zu (159) statt.

---

* Schon bei gleich guter Hydrierbarkeit aller Dreiringbindungen sollte (109) aus statistischen Gründen doppelt so häufig anfallen wie (110).

5. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Triquinacen (3) und seinen Homologen

Die mögliche Homo-Aromatizität in Molekülen wie cis,cis,-cis-1,4,7-Cyclononatrien (164) [169] und Triquinacen (3) ist der Anlaß zu einer Reihe von Untersuchungen an diesen Systemen gewesen.

(3)

(164)

Im Falle des Cyclononatriens (164) war es nicht möglich, durch Röntgenstrukturanalyse [170], NMR-Spektroskopie [169] oder Messung der Hydrierwärmen [170], irgendeinen Effekt der Wechselwirkung zwischen den isolierten Doppelbindungen zu entdecken. Jedoch zeigte Heilbronner [171] anhand des Photoelektronenspektrums von (164), daß eine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den π-Bindungen vorhanden ist. Auf der Grundlage des Koopmans-Theorems [172] sind die im Photoelektronenspektrum (PE-Spektrum) gemessenen Ionisationspotentiale gleich der negativen Energie von Einelektronenorbitalen eines Moleküls im Grundzustand. Das PE-Spektrum des Cyclononatriens (164) zeigt drei Banden (8.77 eV, 8.9 - 9.0 eV und 9.8 eV) bei niedrigem Ionisationspotential. Man findet also für die an sich isolierten und energiegleichen π-Orbitale unterschiedliche Ionisationspotentiale, die man sich nur über eine Wechselwirkung über den Raum erklären kann. Legt

man keine weiteren Effekte zugrunde, dann ist die Differenz der Orbitalenergien der Größe der Wechselwirkung proportional. Die ersten beiden Banden im PE-Spektrum von (164) sind nicht aufgelöst. Ihre komplexen Strukturen deuten auf eine Aufspaltung des ^{2}E-Grundzustands des entstehenden Radikalkations durch einen starken Jahn-Teller Effekt hin. Da dieser normalerweise zu einer symmetrischen Aufspaltung führt, läßt sich auch hier aus den drei Ionisationspotentialen der Energieunterschied und damit die Größe der Wechselwirkung berechnen. Sie beträgt Δ = 0.9 - 0.97 eV.

Auch im Triquinacen (3) konnte durch verschiedene chemische [173] und spektroskopische [9a] Methoden kein Effekt einer Wechselwirkung zwischen den drei π-Bindungen gefunden werden. Deshalb wurde auch hier die PE-Spektroskopie herangezogen [13].

Das He-I-PE-Spektrum von (3) zeigt eine Reihe von breiten Banden, aus denen nur schwer die genauen Ionisationspotentiale zu ermitteln sind. Die beiden Banden bei niedrigstem Ionisationspotential (9.00 eV und 9.5 eV) wurden den π-Orbitalen zugeordnet. Auch hier findet man für die an sich isolierten und energiegleichen π-Orbitale unterschiedliche Ionisationspotentiale. Jedoch ist die Differenz der Orbitalenergien sehr viel kleiner ($\approx$ 0.5 eV) als im Cyclononatrien (164).

Unterschiedliche Orbitalenergien können nicht nur durch eine Wechselwirkung über den Raum ("through space"), sondern auch durch eine Wechselwirkung mit symmetriegleichen σ-Orbitalen ("through bond") erklärt werden. Das Photoelektronen-Spektrum des Cyclononatriens (164) wurde auf der Basis einer großen "through space"- und einer vernachlässigten kleinen "through bond"-Wechselwirkung erklärt. Die sehr viel kleinere Aufspaltung der π-Orbitale in (3) wurde dagegen von Frost [139] auf eine kleine "through space"- oder (und) eine große "through bond"-Wechselwirkung zurückgeführt. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde zusätzlich das Tricyclo[5.2.1.$0^{4,10}$]deca-2,5-dien (153)

(Dihydrotriquinacen) photoelektronenspektroskopisch untersucht [13b]. Auch hier fand man zwei Banden niedrigen Ionisationspotentials bei 9.00 und 9.35 eV. Sowohl eine Extended Hückel (EH)-Mo-Rechnung als auch eine CNDO/2-Rechnung ergaben, daß das niedriger liegende π-Orbital (-9.35 eV) durch σ-π-Wechselwirkung stärker beeinflußt wird als das π-Orbital bei -9.00 eV.

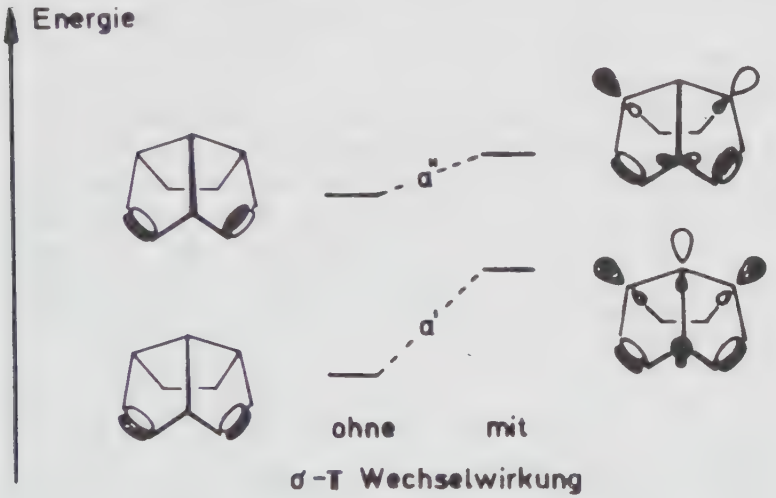
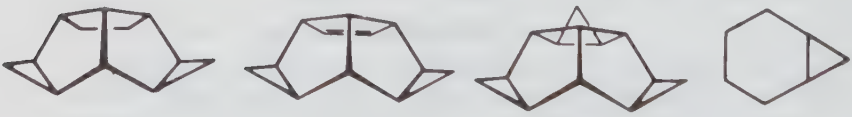


Abb. 5 : Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zwischen den π-Orbitalen im Dihydrotriquinacen und den σ-Orbitalen.

Aufgrund dieser unterschiedlichen σ-π-Wechselwirkungen stellt der gemessene Wert von Δ = 0.35 eV nur einen unteren Grenzwert für die "through space"-Wechselwirkung dar. Diese Ergebnisse lassen sich auf das Triquinacen (3) übertragen, in (3) wird also die "through space"-Wechselwirkung durch eine starke "through bond"-Wechselwirkung überlagert.

Cyclopropanringe können ähnlich wie C=C-Doppelbindungen auch dann miteinander in Wechselwirkung treten, wenn sie nicht direkt verbunden, sondern nur räumlich benachbart sind. Das Ausmaß der Wechselwirkung hängt ab von der Entfernung der Cyclopropanringe und dem Winkel, den die Ebenen der Dreiringe miteinander bilden. Auch hier gelang es für eine Reihe von Modellverbindungen, eine quantitative Aussage über die Größe der Wechselwirkung durch Aufnahme von PE-Spektren zu machen [174]. Auch in den exo-Isomeren der homologisierten Triquinacene (20a-22a) sollte ähnlich wie im Stammsystem (3) bedingt durch die vergleichbare räumliche Anordnung der π- bzw. Walsh-Orbitale eine Wechselwirkung nachweisbar sein. Von besonderem Interesse ist dabei das all-exo-Trishomotriquinacen (22a), das man als überbrücktes "Hexahomobenzol" auffassen kann. Die Wechselwirkung zwischen allen Cyclopropanringen und die damit verbundene cyclische Elektronendelokalisation sollte zu einer Elektronenanordnung führen, die dem des Benzols homolog ist.



(165) (21a) (22a) (165)

Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, wurden die PE-Spektren der Verbindungen (21a), (22a), (156) gemessen. Wie im Triquinacen selbst zeigen auch die PE-Spektren der homologisierten Triquinacene (81a), (82a) und (107) eine Reihe von breiten Banden, an denen nur schwer die genauen Ionisationspotentiale ermittelt werden können. Die in Tabelle 9 angegebenen Ionisationspotentiale sind deshalb mit

einem Fehler von mindestens $\pm$0.1 eV behaftet. Eine Zuordnung der Orbitalenergien wurde bisher lediglich empirisch durchgeführt. Quantenmechanische Rechnungen für die Verbindungen (81a), (82a) und (107) liegen noch nicht vor.

Tabelle 10: Vertikale Ionisationspotentiale aus den PE-Spektren von Triquinacen, einigen Homotriquinacenen und Vergleichsverbindungen

Verbindung	Charakteristische Banden I_v[eV]				Literatur
(118)	9.00			11.2	
(153)	9.00	9.35		10.70	13b
(3)	9.0	9.2-9.3	9.5	10.40	13a,13b
(21a)	8.9	9.4			
(156)	-	9.4		10.3	
(22a)	-	9.3		10.6	
(165)	-	9.46		10.01	175

Im PE-Spektrum des Cyclopropans [176] wurden zwei Banden (10.5 und 11.3 eV) mit niedrigem Ionisationspotential gefunden. Anhand quantenmechanischer Rechnungen [154,155] konnten sie der Entfernung eines Elektrons aus einem der an sich entarteten Walsh-Orbitale e_A und e_S zugeordnet werden. Die beobachteten zwei Banden wurden auf eine Jahn-Tel-

ler-Verzerrung des entstehenden Radikalkations zurückgeführt. In dialkyl-substituierten Cyclopropanen ist die Entartung der Walsh-Orbitale e_A und e_S aufgehoben. Da das e_S-Orbital durch diesen Effekt stärker destabilisiert wird als e_A, resultiert wieder eine starke Aufspaltung der beiden niedrigsten Ionisationspotentiale. So wurden im Norcaran (117) [175] die beiden niedrigsten Ionisationspotentiale mit 9.46 und 10.01 eV ermittelt.

In den homologisierten Triquinacenen wurden die niedrigsten Ionisationspotentiale mit 9.4 eV für (81a), 9.4 eV für (107) und 9.3 eV für (82a) bestimmt. Diese Werte sind denen eines dialkylsubstituierten Cyclopropans wie des Norcarans (117) sehr ähnlich. Eine "through space"-Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen in (81,82,107) sollte aber zu einer deutlichen Verschiebung des niedrigsten Ionisationspotentials führen.

Die starke "through bond"-Wechselwirkung, wie sie im Triquinacen (3) vorhanden ist, läßt sich für (81-107) empirisch nicht abschätzen. Hier könnte eine kleine "through space"-Wechselwirkung durch eine starke "through bond"-Wechselwirkung überlagert sein. Dies ist zum jetzigen Zeitpunkt eine Vermutung, da die genaue Analyse der Befunde quantenmechanischer Modellrechnungen für diese Verbindungen bedarf.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Für gaschromatographische Trennungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

1. Analytischer Gaschromatograph Typ 1740 der Firma Varian Aerograph, Palo Alto, California USA (Trägergas Reinststickstoff)
   Kurzbezeichnung: GC 1740

2. Analytischer Gaschromatograph Typ L 402 der Firma Siemens (Trägergas Reinststickstoff)
   Kurzbezeichnung: GC 402

3. Präparativer Gaschromatograph Typ 90 P der Firma Varian Aerograph (Trägergas Reinstwasserstoff)
   Kurzbezeichnung: GC 90 P

4. Gaschromatograph Typ 920 der Firma Varian Aerograph für präparative Trennungen (Trägergas Reinstwasserstoff)
   Kurzbezeichnung: GC 920

Für analytische Trennungen wurden Säulen mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll, für präparative Trennungen mit einem Durchmesser von 3/8 Zoll verwendet. Genaue Angaben über die Länge der verwendeten Säulen, die prozentuale Belegung und die Art der stationären Phase finden sich bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Die abgebildeten und beschriebenen ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer HA 100 (100 MHz) bzw. NV-14 (60 MHz Tieftemperaturmessungen) der Firma Varian Associates, Palo Alto, California USA, aufgenommen. Routinespektren und

solche zur Verfolgung von Reaktionen wurden mit einem NMR-Spektrometer EM 360 der Firma Varian Associates gemessen.

Sämtliche Signale sind in τ-Einheiten angegeben (Bezugspunkt ist Tetramethylsilan mit τ = 10.00 und Benzol mit τ = 2.73). Die Kurzbezeichnungen für die Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten:
s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Tripletts.

Die ^{13}C-NMR-Messungen wurden mit einem Fourier-Transform-NMR-Spektrometer XL100 der Firma Varian Associates gekoppelt mit dem Rechner VFT100 der Firma Varian Data Machines ausgeführt.

Alle Massenspektren wurden mit den Spektrometern CH-4 und CH-7 (Kombination mit dem Gaschromatograph Modell 1740 der Firma Varian Aerograph) der Firma Varian-MAT, Bremen, registriert.

Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien, Österreich, bestimmt.

Bei allen Reaktionen, bei denen unter Stickstoff gearbeitet wurde, verwendet man Reinststickstoff.

Beschreibung der Versuche

I.1. Bestrahlung von Triquinacen (3) [9)]

1.1. Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5,8-trien (3)
(Triquinacen)

Triquinacen (3) wurde nach Deslongchamps [9d)] aus Tricyclo[5.2.1.$o^{2,6}$]deca-3,8-dien-4,8-dicarbonsäure (Thiele's Säure) [177)] dargestellt. Dabei wurden einzelne Syntheseschritte wie folgt variiert:

a) Die Bestrahlung des Tricyclo[5.2.1.$o^{2,6}$]deca-4,8-dions (131) erfolgte mit Pyrex-gefiltertem UV-Licht. Die Bestrahlungsdauer mußte dabei zwar auf 6 h ausgedehnt werden, jedoch ging die Zahl der Nebenprodukte drastisch zurück.

b) Die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2-en-6-on-8-ols (133) wurde in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt, die Reaktionszeit dabei auf 2 h verkürzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Buchta [178)] alkalisch aufgearbeitet.

c) Das zur Eliminierung verwendete Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe 1) (nach Brockmann und Schodder) wurde anschließend 12 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Methylenchlorid extrahiert. Die Ausbeute für diesen letzten Reaktionsschritt konnte dadurch auf 52-56 % gesteigert werden.

Triquinacen wurde auf diesem Syntheseweg in einer Ausbeute von 8.3 - 9.6 % d. Th. (ausgehend von Thiele's Säure) gewonnen.

1.2 Bestrahlung von Tricyclo[5.2.1.$0^{4,10}$]deca-2,5,8-trien (Triquinacen) (3) [179]

In einer Fallfilmumlaufapparatur mit Gaseinleitungsfritte, Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem Quarz-Tauchkühler für die UV-Lampe (150 Watt Hg-Mitteldruck-Lampe Hanau TQ 150) wurde eine Lösung von 1.28 g (9.8 mmol) Triquinacen (3) in 160 ml n-Pentan bei -40°C 50 h bestrahlt. Während der Photolyse wurde der Rückflußkühler mit -40°C kaltem Methanol, der Lampenkühler mit Leitungswasser gekühlt. Vor und während der Bestrahlung perlte Reinststickstoff durch die Lösung. Der Tauchkühler mußte alle 4 h innen mit konz. Salzsäure gereinigt und außen von einem hellgelben polymeren Belag befreit werden. Der Fortgang der Reaktion ließ sich gaschromatographisch verfolgen (GC 1740: 1.50 m 3 % SE 30, 75°C). Nach 50 h hatt ca. 45 % des Ausgangsmaterials reagiert. Das Pentan wurde über eine 20 cm-Füllkörperkolonne abdestilliert, der hellblaue Rückstand (etwa 5 ml) gaschromatographisch getrennt (GC 90 P: 5 m 10 % SE 30, 110°C). Die angegebenen rel. Anteile wurden jeweils durch Integration der Substanzpeaks im analytischen Gaschromatogramm ermittelt.

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 0.64 - 0.74): rel. Anteil 7.3 % 0.038 g ansteigende Flanke von Fraktion 2

Bei der gaschromatographischen Reinheitsprüfung dieser Fraktion zeigte sich, daß sie noch aus drei Komponenten bestand. Ihre Trennung gelang auf einer anderen Phase (2 m 10 % PMPE auf Chromosorb WAW 45/60 mesh, Säule: 65°C, Injektor: 140°C, Detektor: 140°C).

I (rel. Retentionszeit auf PMPE: 0.80) rel. Anteil 78.6 % isolierte Ausbeute: 0.021 g = 2.7 % (bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial) Pentacyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{3,9}$.$0^{5,8}$]-

dec-8-en (39) [48,49]
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum [48] (100 MHz, CCl_4): τ = 4.56 (m,2H); 7.11 (m,1H); 7.22 (m,2H); 7.84 (dt,2H); 7.99 (m,2H); 8.79 (m,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 130
Im NMR-Spektrum von (39) waren mind. drei Signale einer weiteren, gaschromatographisch nicht abtrennbaren Substanz vorhanden.

II (0.85): rel. Anteil 14.5 %, isolierte Ausbeute: 0.008 g Tricyclo[4.2.2.$o^{2,5}$]deca-3,7,9-trien (32) [30]
charakterisiert durch NMR-Spektrum

III (1.00): rel. Anteil 6.6 %, 0.004 g Triquinacen (3)
charakterisiert durch NMR-Spektrum [9a]

Fraktion 2 (1.00) rel. Anteil 77.3 %, 0.305 g Triquinacen (3)

Fraktion 3 (1.28) rel. Anteil 13.4 %, isolierte Ausbeute: 0.048 g

Auch diese Fraktion war nicht einheitlich. Nachtrennung auf einer 2 m- Säule mit 10 % DOW 710 auf Chromosorb WAW 45/60 mesh, Säule: 115°C, Injektor und Detektor: 150°C ergab:

I (rel. Retentionszeit auf DOW 710 : 1.00) rel. Anteil 10.3 %, 0.003 g Triquinacen (3)

II (1.54): rel. Anteil 77.5 %, isolierte Ausbeute 0.032 g = 7 % Hexacyclo[4.4.0.$o^{2,4}$.$o^{3,10}$.$o^{5,8}$.$o^{7,9}$]decan (Barettan) (35) Schmp. 42°C
charakterisiert durch:

^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.13 (m,4H); 8.11 (m,2H); 8.47 (m,2H); 9.93 (m,2H)

^{13}C-NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.39 (d, $J_{^{13}C-H}$ = 179 Hz); 19.10 (d, $J_{^{13}C-H}$ = 163 Hz); 22.24 (d, $J_{^{13}C-H}$ = 183 Hz); 36.83 (d, $J_{^{13}C-H}$ = 143 Hz); 52.66 ppm (d, $J_{^{13}C-H}$ = 149 Hz)

Analyse: $C_{10}H_{10}$ (130.19): Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.23 H 7.82

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 130

III (1.83): rel. Anteil 12.2 %, isolierte Ausbeute 0.016 g = 4 % Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (31) charakterisiert durch NMR-Spektrum [29], thermische Umlagerung zu Naphthalin [32]

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 130

Fraktion 4 (1.85) rel. Anteil 2.0 %, isolierte Ausbeute: 0.016 g = 4 %

Nach dem ^{1}H-NMR-Spektren handelte es sich um zwei Komponenten:

I rel. Anteil 38 % (aus dem NMR-Spektrum) Naphthalin (6)

II rel. Anteil 62 % Bullvalen (33) [31]
charakterisiert durch NMR-Spektrum und Hochtemperatur-NMR-Spektrum

Fraktion 5 (2.09): Spur, Azulen
identifiziert durch UV-Spektrum [33]

1.3 Sensibilisierte Bestrahlung von Triquinacen (3)

0.564 g (4.3 mmol) Triquinacen (3) wurde wie unter 1.2. beschrieben, bei -40°C in 150 ml Aceton (Merck für Spektroskopie) mit einer 150 Watt Hg-Mitteldrucklampe durch einen Quarz-Tauchschacht 16 h mit Pyrex-gefiltertem Licht bestrahlt. Da während der gesamten Bestrahlungsdauer die Bildung neuer Produkte gaschromatographisch nicht nachzuweisen war, wurde die Reaktion abgebrochen. Um den eingesetzten Kohlenwasserstoff (3) zurückzugewinnen, wurde die Aceton-Lösung über eine 30 cm-Füllkörperkolonne auf ein Volumen von 20 ml eingeengt, 40 ml Wasser zugesetzt und anschließend dreimal mit 10 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des n-Pentans über eine 10 cm-Drehbandkolonne konnten 0.278 g Triquinacen (3) zurückgewonnen werden.

1.4. Hydrierung von Barettan (35)

0.013 g (0.1 mmol) Barettan (35) wurde in 1.5 ml Methanol gelöst und bei 25°C mit 5.2 ml Wasserstoff (berechnete Wasserstoffmenge: 4.5 ml) über 5 % Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die dekantierte Reaktionslösung wurde direkt durch präparative Gaschromatographie (GC 910, 2 m 10 % Dow 710, 100°C) aufgetrennt.

Ausbeute: 0.011 g = 82 % d. Th. Tetracyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{4,8}$]-decan (37)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 7.86 (m,4H); 8.17 (m,2H); 8.39 (dt,2H); 8.85 (AB-System, 4H); 9.27 (dd,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 134

Analyse (134.22): Ber. C 89.49 H 10.51
Gef. C 88.54 H 9.95

1.5. Darstellung von Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan (37) [47]

0.056 g (0.42 mmol) Bishomocuban (38) [180] wurden in 2 ml Methanol über 6 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle mit 9.6 ml Wasserstoff (berechnete Wasserstoffaufnahme: 9.3 ml) bei 25°C hydriert. Die Reaktion war bereits nach 30 min beendet. Das analytische Gaschromatogramm (GC 1740: 2 m 3 % PMPE-Säule: 80°C) dieses Reaktionsgemisches zeigte ein einziges Produkt. Die Lösung wurde durch Dekantieren von der Aktivkohle befreit und der entstandene Kohlenwasserstoff durch präparative Gaschromatographie (GC 90 P: 2 m 10 % PMPE-Säule: 90°C, Gasstrom 100 ml/min.) abgetrennt.

Schmp. 159°C

Ausbeute: 0.034 g = 60.4 % d. Th.

1.6. Hydrierung von Pentacyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{3,5}$.$o^{4,10}$]dec-8-en (39)

0.018 g (0.14 mmol) (39) wurden in 1 ml Methanol gelöst und mit 6.36 ml Wasserstoff über 10 % Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die von der Aktivkohle abdekantierte Reaktionslösung wurde direkt durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 2m 10 % SE 30, 85°C) getrennt.

Ausbeute: 0.012 g (64.7 % d. Th.) Tetracyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{4,10}$]decan (40)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 7.72 - 8.24 (m,7H); 8.46 - 8.82 (m,6H); 9.08 - 9.20 (m,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 134

2. Versuche zur thermischen Umlagerung des Barettans (35)

0.024 g (0.18 mmol) Barettan (35) wurden in 300 µl d_8-Toluol gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 h auf 196°C erhitzt. Während dieser Zeit färbte sich zwar die Lösung schwach gelblich, jedoch konnte NMR-spektroskopisch keine Umlagerung beobachtet werden.

3. Versuche zur metallkatalysierten Umlagerung des Barettans (3)

a) mit Rhodium-Norbornadien-Komplex

Eine Lösung von 0.020 g (0.15 mmol) Barettan (35) in 300 µl Deuterochloroform ($CDCl_3$) wurde mit 3 mg Rhodium-Norbornadienchlorid 16 h bei Raumtemperatur belassen, jedoch war NMR-spektroskopisch keine Umlagerung zu beobachten. Danach wurde die Lösung 12 h auf 60°C erwärmt, auch nach dieser Zeit ließ sich kein Umlagerungsprodukt nachweisen.

b) mit Rhodiumdicarbonylchlorid

Eine Lösung von 0.020 g (0.15 mmol) Barettan (35) in 300 µl

$CDCl_3$ wurde mit 5 mg Rhodiumdicarbonyldichlorid versetzt und 12 h unter Argon bei Raumtemperatur belassen. Da nach dieser Zeit kein Umlagerungsprodukt nachzuweisen war, wurden weitere 12 h auf 60°C erwärmt. Nach dem NMR-Spektrum der Reaktionslösung hatte sich Barettan völlig umgesetzt, keines der erwarteten Produkte mit Signalen im Bereich olefinischer Protonen war entstanden. Dafür wurden für polycyclische Aliphaten typische komplexe Signalgruppen bei τ = 6.78 - 9. 13 gefunden.

c) mit Silbertetrafluoroborat

0.015 g (0.12 mmol) Barèttan (35) wurden in 400 µl Deuterochloroform gelöst, mit ca. 5 mg Silbertetrafluoroborat versetzt und 72 h im Dunkeln belassen. NMR-spektroskopisch ließ sich nach dieser Zeit kein Umlagerungsprodukt nachweisen.

4. Versuche zur metallkatalysierten Umlagerung des Kohlenwasserstoffs (39)

0.012 g (0.09 mmol) (39) wurden in 300 µl Deuterochloroform gelöst, mit ca. 5 mg Silbertetrafluoroborat versetzt und 24 h im Dunkeln belassen. Nach dieser Zeit war ein braunschwarzer Niederschlag ausgefallen. Geringe Mengen (39) ließen sich gaschromatographisch noch nachweisen. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 100 µl konz. Ammoniaklösung ausgeschüttelt, über Molekularsieb 4 Å getrocknet und (39) durch präparative Gaschromatographie wieder abgetrennt (GC 910, 2 m 10 % SE 30, 80°C). Auf diese Weise konnten 0.008 g (39) zurückgewonnen werden.

3. Photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen (3)

1.15 g (8.8 mmol) Triquinacen (3), 0.378 g (3.7 mmol) Maleinsäureanhydrid und 180 mg Benzophenon wurden in ca. 40 ml Dichlormethan gelöst und 1 h mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrex-Tauchschacht bestrahlt. Schon nach ca. 5 min Bestrahlungsdauer fiel ein weißer Festkörper aus. Nach Beendigung der Bestrahlung wurde der ausgefallene Festkörper durch Filtration entfernt.

Ausbeute: 0.370 g polymeres Triquinacen/MSA-Addukt charakterisiert durch:

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei
3030, 2930, 2890 cm^{-1} (ν-C-H)
1860, 1770 cm^{-1} (ν-C=O Anhydrid)
1620 cm^{-1} (ν-C=C), 1220 cm^{-1} (ν-C'O)

NMR-Spektrum (100 MHz, d_6-Aceton): zwei breite nicht aufgelöste Banden bei τ = 4.35 und 6.82

Molmasse (kryosk. aus Aceton): 2332

Das Lösungsmittel wurde durch Destillation über eine 20 cm-Füllkörperkolonne auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeengt, anschließend wurde der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff (3) und das restliche Dichlormethan durch Umkondensation i. Vak. abgetrennt. Aus dem Kondensat ließ sich durch präparative Gaschromatographie (2 m 10 % SE 30, 90°C) 0.203 g Triquinacen zurückgewinnen. Zurück blieb ein kristalliner Festkörper (ca. 250 mg), der zur Verseifung der Anhydridfunktion zusammen mit 50 ml 40 proz. Natriumcarbonat-Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung mit dreimal 10 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherextrakte nach Trocknen über Magnesiumsulfat

destillativ auf 2 ml eingeengt. Im analytischen Gaschromatogramm (1.5 m 3 % SE 30, 160°C) waren neben zwei Substanzen kurzer Retentionszeit ein Hauptprodukt nachweisbar. Präparative Gaschromatographie auf 0.5 m 10 % SE 30, 140°C:

Fraktion 1 0.014 g 8-Chlor-Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5-dien (61)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.02 - 4.64 (m,4H); 5.96 - 6.78 (m,5H); 8.01 (m,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 166

Nach dem NMR- und Massenspektrum handelt es sich wahrscheinlich um das exo- und endo-Isomere von (61).

Fraktion 2 0.067 g Benzophenon
charakterisiert durch sein NMR-Spektrum

Die Natriumcarbonat-Lösung wurde mit 3n Salzsäure angesäuert, anschließend dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Zurück blieben 83 mg einer kristallinen Carbonsäure.

Die gesamte Carbonsäurefraktion wurde in Methanol gelöst und mit so viel etherischer Diazomethan-Lösung versetzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Zurück blieben 0.072 eines öligen Methylesters. Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402: 0.8 m 3 % SE 30, 180°C) waren drei Komponenten

sichtbar, die präparativ (GC 920: 1 m 10 % SE 30, 150°C Gasstrom 120 ml/min.) getrennt werden konnten.

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 12 %, isolierte Ausbeute: 0.007 g = 0.4 %
endo-Tetracyclo[5.4.1.$o^{4,12}$.$o^{8,11}$]dodeca-2,5-dien-anti-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (64)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.41 (bs,4H); 6.34 (bs,8H); 6.62 - 7.88 (m,6H)

Fraktion 2 (1.72) rel. Anteil 44 %, isolierte Ausbeute: 0.021 g = 1.1 %
exo-Tetracyclo[5.4.1.$o^{4,12}$.$o^{8,11}$]dodeca-2,5-dien-anti-9,10-dicarbonsäuredimethylester (63)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.44 (AB-Teil eines $A_2B_2X_2$-Systems, 4H); 6.21 (m,2H); 6.33 (s,6H); 6.46 - 6.93 (m,4H); 7.04 (m,2H)

Wegen der ähnlichen Retentionszeiten von Fraktion 2 und 3 war die Trennung nicht vollstänig. Im NMR-Spektrum waren noch Signale des dritten Isomeren sichtbar.

Fraktion 3 (1.91) rel. Anteil 44 %, isolierte Ausbeute: 0.012 g = 0.6 %
exo-Tetracyclo[5.4.1.$o^{4,12}$.$o^{8,11}$]dodeca-2,5-dien-syn-9,10-dicarbonsäuredimethylester (62)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.34 (AB-Teil eines $A_2B_2X_2$-Systems, 4H); 6.24 (m,2H); 6.36 (s,6H);

6.48 - 6.94 (m,-4H); 6.98 (m,2H)

6. Ein unabhängiger Syntheseweg zum Barettan (35)

6.1 Hydrierung von Bishomocubanon (70)

0.213 g (1.46 mmol) Bishomocubanon (70) [181] wurden in 5 ml Methanol über 25 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle bei 30°C mit 36.4 ml Wasserstoff (theoret. Wasserstoffaufnahme: 32.7 ml) hydriert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402: 1.5 m 3 % SE 30, 140°C) war im Reaktionsgemisch lediglich eine Komponente enthalten, die mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch war. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Ausbeute: 0.198 g = 91.7 % d. Th.
Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,9}$]decan-3-on (68)
Schmp. 174°C charakterisiert durch NMR-Spektrum [83]

6.2 Darstellung des p-Tosylhydrazons von (68)

0.198 g (1.34 mmol) (68) wurden zu einer Lösung von 0.270 g (1.8 mmol) p-Tosylhydrazid in 20 ml wasserfreiem Ethanol gegeben, drei Tropfen Eisessig zugesetzt und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde 5 min. zum Sieden erhitzt und dann auf 20 ml Eiswasser gegeben, dabei fiel ein gelbliches Öl aus, das nicht kristallin erhalten werden konnte. Es wurde dekantiert und die überstehende klare Lösung in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, daß gerade eine leichte Trübung bestehen blieb. Nach dem Abkühlen fielen lange, weiße Kristalle aus.

Schmp.: 152°C

Ausbeute: 0.166 g = 39.3 % d. Th.

IR-Spektrum: charakteristische Bande bei: 3200 cm^{-1} (ν-N-H)

Analyse: $C_{17}H_{20}N_2O_2S$ (316.43)

Ber.	C 64.53	H 6.37	N 8.85
Gef.	C 64.64	H 6.24	N 8.94

3.3 Pentacyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{3,5}$.$0^{4,8}$]decan (73)

0.151 g (0.48 mmol) Tosylhydrazon (71) wurden in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und bei 0°C unter Stickstoff mit 204 µl einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde noch 10 min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel bei 10 Torr abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde zuerst 15 min bei Torr und 55°C, dann weitere 5 min bei 0.1 Torr / 55°C getrocknet. Zur Zersetzung des Lithiumsalzes wurde der Reaktionskolben mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle verbunden und anschließend bei 0.1 Torr die Temperatur langsam auf 180°C erhöht und dort 15 min. belassen. Ab 140°C war die Zersetzung des Lithiumsalzes am Zerplatzen der Kristalle sichtbar. Der Falleninhalt wurde nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Im analytischen Gaschromatogramm dieser Lösung (GC 402, 1.5 m 3 % PMPE, 80°C) war neben Spuren einer zweiten Substanz lediglich ein Produkt enthalten, das durch präparative Gaschromatographie (GC 910: 2 m 10 % PMPE auf Chromosorb WAW 60/80 mesh, Säule: 80°C, Injektor: 130°C, Detektor: 130°C, Gasstrom 100 ml/min.) abgetrennt wurde.

Ausbeute: 0.012 g = 22 % d. Th.
Pentacyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{3,5}$.$0^{4,8}$]decan (73)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum: τ = 7.44 (m,1H); 7.63 (bs,3H); 8.14 (m,1H);
8.26 (dd,2H); 8.65 (AB-System, 2H); 8.82 (m,3H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 132

6.4 Hydrierung disubstituierter Bishomocubanderivate

Bishomocubandion (76) wurde nach Baggiolini [83] aus endo-Tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]deca-3,8-dien-5,10-dion (74) [182,183] durch Photocyclisierung dargestellt.

Bei der Synthese des endo-Tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]deca-3,8-dien-5,10-dion-10-ethylenketals (75) [86] wurde zusätzlich je nach Reaktionsdauer 20-30 % des Bis-ethylenketals [86] gefunden. Seine Abtrennung gelang nur auf gaschromatographischem Wege (GC 910: 1 m 10 % SE 30, [illegible]°C, Gasstrom: 120 ml/min.). Unter den verwendeten Bedingungen [86] für die Photocyclisierung von (75) zum Bishomocubandionmono-ethylenketal (Pyrex-gefiltertes UV-Licht) reagierte das Bisketal nicht. Für die Hydrierversuche wurde deshalb ein Gemisch aus Bishomocubandion-mono-ethylen-ketal (77) und dem Bisketal eingesetzt. Die berechneten und gemessenen Wasserstoffverbrauchswerte sind daher um die für die Hydrierung des Bisketals verbrauchten Volumina korrigiert.

6.4.1 Hydrierung des Bishomocubandion-mono-ethylenketals (77)[86]

a) in Methanol

1.84 g (7.55 mmol) (77) wurden in 30 ml Methanol gelöst und über 170 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle hydriert. Nach 12 h war die Wasserstoffaufnahme (183 ml, theoret: 169 ml) beendet. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402: 1.5 m 3 % SE 30, 150°C) zeigte neben dem Ausgangsmaterial (rel. Retentionszeit: 1.00) drei weitere Komponenten mit den Retentionszeiten (1.11), (1.35), (1.56), die durch präparative Gaschromatographie nicht aufgetrennt werden konnten.

b) in Essigsäureethylester

1.10 g (5.39 mmol) (77) in 10 ml Essigsäure wurden über 100 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle hydriert. Da nach 72 h bei 25°C erst 17 ml Wasserstoff (theoretische Wasserstoffaufnahme: 120.7 ml) aufgenommen waren, wurde die Reaktion abgebrochen. Gaschromatographisch (GC 402: 1.5 m 3 % SE 30, 150°C) war neben dem Ausgangsmaterial (rel. Retentionszeit: 1.00) eine weitere Komponente (1.07) mit geringem Anteil (≈ 12 %) nachweisbar.

c) in Eisessig

0.500 g (2.45 mmol) (77) wurden in 15 ml Eisessig gelöst und bei 25°C über 70 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte langsam, noch 48 h waren 67 ml (theoret. Wasserstoffaufnahme: 54.9 ml) Wasserstoff aufgenommen. Nach Filtration wurde die Essigsäure bei 10 Torr destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i.V. ent-

fernt. Rohausbeute: 0.430 g = 85 % d. Th..Nach dem analytischen Gaschromatogramm waren im Reaktionsgemisch zwei Komponenten vorhanden (1.5 m 3 % SE 30, 150°C). Durch präparative Gaschromatographie (0.75 m 10 % SE 30, 150°C, Gasstrom: 120 ml/min.) wurden beide rein isoliert.

I (rel. Retentionszeit: 1.00) rel. Anteil 73 %
Tetracyclo[5.2.1.$O^{2,6}$.$O^{4,8}$]deca-5,10-dion-5-ethylenketal (80)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 6.07 (bs,4H); 7.24 (m,2H); 7.44 - 8.57 (m,8H)

IR-Spektrum: charakteristische Bande bei 1768 cm^{-1} (ν-C=O)

II (2.19) rel. Anteil: 27 %
Tricyclo[5.2.1.$O^{2,6}$]deca-3,8-dien-5,10-dion-bis-ethylenketal
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 6.09 (s,8H); 7.16 - 7.62 (m,2H); 8.06 - 8.52 (m,10H)

Das Produkt II entstand aus im Ausgangsmaterial vorhandenen Tricyclo[5.2.1.$O^{2,6}$]deca-3,8-dien-5,10-dion-bis-ethylenketal (siehe dazu 6.4).

6.4.2 Hydrierung des Bishomocubandions (76)

a) in Methanol

0.398 g (2.49 mmol) Bishomocubandion (76) [85] wurden in ca. 10 ml Methanol gelöst und über 20 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle mit 37 ml Wasserstoff hydriert (theoret. Wasserstoffaufnahme: 61.5 ml). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, das nicht kristallisiert werden konnte. Im analytischen Gaschromatogramm (1.5 m 3 % SE 30, 160°C) waren insgesamt vier Komponenten sichtbar. Die beiden Hauptprodukte konnten durch präparative Gaschromatographie (2 m 10 % PMPE-Säule 185°C, Injektor: 210°C, Detektor: 200°C, Gasstrom: 120 ml/min.) isoliert werden.

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 1.00) rel. Anteil 32 %, isolierte Ausbeute: 0.047 g = 7.5 %
Bishomocubandion-bis-dimethylketal (78)
Schmp.: 84°C
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 6.75 (s,6H); 6.83 (s,6H); τ = 6.96 - 7.34 (m,8H)

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei
2990, 2930, 2825 cm^{-1} (ν-C-H)
1312, 1105, 1090, 1055 cm^{-1}

Fraktion 2 (1.20) rel. Anteil 63 %, isolierte Ausbeute: 0.17 g = 27.7 %
Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan-dion-5,10-bis-dimethylketal (79)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 6.77 (s,6H); 6.80 (s,6H); 7.56 - 7.94 (m,6H); 8.24 - 8.59 (m,4H)

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei
2970, 2450, 2820 (ν-C-H)
1315, 1065 cm^{-1}

Neben diesen beiden Hauptprodukten waren noch Substanzpeaks geringer Intensität (5 %) mit den relativen Retentionszeiten von (0.72) und (1.77) vorhanden.

7. Darstellung der Tosylhydrazone

7.1. Bis-Tosylhydrazon (82) aus dem Dimethylketal ( )

0.176 g (0.69 mmol) Dimethylketal (79) wurden in 40 ml 3n Salzsäure gelöst und mit 0.282 g (1.52 mmol) Tosylhydrazid versetzt. Es bildete sich zuerst eine klare Lösung, aus der aber bereits 5 min nach Zugabe ein weißer flockiger Niederschlag ausfiel. Nach 3-stündigem Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt und anschließend i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.195 g = 48 % d. Th.
Schmp. [illegible]
Charakteristische Banden:

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei:
3200 cm^{-1} (ν-N-H), 1155 cm^{-1}

Analyse: $C_{24}H_{40}N_4O_4S_2$ (498.63)

Ber. C [illegible]
Gef. C 7.64 [illegible]

7.2 Bis-Tosylhydrazon aus dem rohen Ethylenketal (78)

Wie in 7.1 beschrieben, wurden 2.36 g (11.5 mmol) rohes Ethylenketal (78) in 150 ml 3 n Salzsäure mit 4.26 g (2.35 mmol) Tosylhydrazid umgesetzt. Dabei wurden 1.285 g Tosylhydrazon (Schmp. 117-119°C) erhalten, das nach Trocknung direkt weiter umgesetzt wurde.

8. Thermische Zersetzung des Lithiumsalzes des Bistosylhydrazons

3.2 g (6.42 mmol) Bistosylhydrazon aus 7.2 wurden in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und bei 0-5°C unter Stickstoff mit 5.46 ml einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i.V. entfernt und der Rückstand bei 40°C/0.05 Torr getrocknet. Anschließend wurde das Lithiumsalz wie unter 6.3 beschrieben pyrolysiert. Der Falleninhalt wurde in 2 ml Dichlormethan aufgenommen und gaschromatographisch (1.5 m 3 % SE 30, 100°C) untersucht. Analytisch waren drei Komponenten nachweisbar, die präparativ (GC 910, 2 m 10 % DOW 710 auf Chromosorb WAW 45/60 mesh, 120°C) getrennt wurden:

Fraktion 1 : (rel. Anteil: 5 %) Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan (37)
Ausbeute: 0.003 g
identifiziert durch NMR-Spektren
(siehe S. 141)

Fraktion 2 : (rel. Anteil: 19 %) Pentacyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{3,5}$.$o^{4,8}$]decan (73)
Ausbeute: 0.011 g
identifiziert durch das NMR- und Massenspektrum (siehe S. 149)

Fraktion 3 : (rel. Anteil: 76 %) Hexacyclo[4.4.0.$o^{2,4}$.$o^{3,10}$.$o^{5,8}$.$o^{7,9}$]decan (Barettan)
Ausbeute: 0.067 g
identifiziert durch das NMR-Spektrum (siehe S. 140)

II. Brückenkopfcarbeniumionen des Triquinacens

1. Photochlorierung von Triquinacen

1.0 g (7.69 mmol) Triquinacen (3) wurden in 70 ml wasserfreiem Trichlorfluormethan gelöst, mit 0.748 g (6.9 mmol) tert-Butylhypochlorit versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur unter Durchleiten von Stickstoff bei -50°C 60 min bestrahlt (Pyrex-Tauchkühler, 150 Watt Quecksilber-Mitteldrucklampe Hanau TQ 150). Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand in 2 ml trockenem Dichlormethan aufgenommen. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, Temperaturprogramm 80-180°C 8°/min) enthielt das Reaktionsgemisch vier Hauptkomponenten und mindestens drei weitere Produkte geringen Anteils, die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurden (GC 910, 1.0 m 10 % SE 30 auf Chromosorb W, Teflonsäule 90°-110°C).

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 1.00): Triquinacen (3)
Ausbeute: 0.168 g

Fraktion 2 (3.45): 0.427 g (43.3 % d. Th.)
1-Chlortriquinacen (88)
Schmp.: 39.5 - 41.5°C
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 4.33 (s,4H); 4.53 (s,2H); 6.13 (s,3H)

IR-Spektrum charakteristische Banden bei
3045, 2890, 1345, 991, 860, 798 cm^{-1}

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 164 und 166
Intensitätsverhältnis 3:1

Analyse: $C_{10}H_9Cl$ (164.64)

Ber. C 72.96 H 5.51 Cl 21.53
Gef. C 69.79 H 5.62 Cl 21.09

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit war (88) immer durch einen geringen Anteil 1-Hydroxytriquinacen (92) verunreinigt (siehe C,H-Analyse).

Fraktion 3 0.009 mg enthält mindestens drei Komponenten, davon war eine identisch mit 8-Chlor-Tricyclo[5.2.1.$0^{4,10}$]deca-2,5-dien (61) identifiziert durch NMR-Spektrum

Fraktion 4 (3.56): 0.041 g (3.3 %)
1,4-Dichlortriquinacen (89), Schmp.: 46.5°C
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 4.22 (s,2H); 4.39 (s,4H); 5.94 (s,2H),

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 198, 200, 202 im Intensitätsverhältnis 9:6:1

Analyse: $C_{10}H_8Cl_2$ (199.08)

Ber. C 60.33 H 4.05 Cl 35.62
Gef. C 60.43 H 3.98 Cl 35.70

Fraktion 5 (12.73) 0.006 g (0.5 %)
1,4,7-Trichlortriquinacen (90),
Schmp.: 1[illegible]°C
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.28 (s,6H); 5.70 (s,1H)

IR-Spektrum: Bandenarmes Spektrum (C_{3v}-Symmetrie) charakteristische Banden des Moleküls bei 1345, 1148, 905, 825, 798 cm^{-1}

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 232, 234, 236, [illegible] im Intensitätsverhältnis: 27:27:9:1

Analyse: $C_{10}H_7Cl_3$ (233.53)

[illegible]

2. Darstellung von 1,4,7-Trichlortriquinacen

Wie unter II.1. beschrieben, wurden 1.073 g (8.25 mmol) Triquinacen zusammen mit 2.85 g (24.75 mmol) tert-Butylhypochlorit in 70 ml Trichlorfluormethan bei -50°C 1 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Badtemperatur von max. 40°C abdestilliert, der kristalline Rückstand einmal aus n-Hexan umkristalliert und anschließend bei 70°C/0.1 Torr sublimiert.

Schmp.: 171°C

Ausbeute: 0.948 g = 49.6 % d. Th.
1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

Aus der Mutterlauge konnten durch präparative Gaschromatographie noch zwei Komponenten rein gewonnen werden (10 % SE 30, 1 m-Teflon-Säule, 100°C).

Fraktion 1: 0.113 g 1,4-Dichlortriquinacen (89)

Fraktion 2: 0.042 g 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

Fraktion 3: 0.027 g sechs nicht identifizierte Produkte mit längerer Retentionszeit als (90)

3. Darstellung der Brückenkopfalkohole

3.1 1-Hydroxytriquinacen (92)

83.0 mg (0.51 mmol) 1-Chlortriquinacen wurden in 20 ml 80 proz. Dioxan/Wasser gelöst, mit 200 mg Kaliumcarbonat versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels ab und isolierte den

gebildeten Alkohol durch präparative Gaschromatographie (10 % SE 30, 1 m-Teflon-Säule, 110°C).

Ausbeute: 0.054 g = 73 % d. Th.
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.21 (m,4H); 4.41 (s,2H); 5.96 - 6.73 (AB_2-System, 3H); 7.86 (s,1H), tauscht mit D_2O aus

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei 3350 cm^{-1} (ν-O-H), 3060, 2970, 2890 cm^{-1} (ν-C-H), 1605 cm^{-1} (ν-C=C), 1395, 1215 cm^{-1}, 1035 cm^{-1} (ν-C-O)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 146

Analyse: $C_{10}H_{10}O$ (146.19)

Ber.	C 82.16	H 6.89
Gef.	C 82.23	H 7.03

3.2 1,4-Dihydroxytriquinacen (93)

0.078 g (0.39 mmol) 1,4-Dichlortriquinacen (89) wurden wie unter 3.1 beschrieben solvolysiert. Dabei schied sich eine weiße kristalline Substanz ab. Nach 72 h bei Raumtemperatur waren in der Reaktionsmischung gaschromatographisch (GC 402, 1.5 m 3 % GEXE 60, 160°C) neben dem Ausgangsmaterial (rel. Retentionszeit: 1.00) ein neues Produkt (2.08) entstanden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde zur Entfernung des Chlorids dreimal mit 1 ml Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und anschließend bei 100°C und 0.05 Torr sublimiert.

Ausbeute: 0.026 g (51 % d. Th.) 1,4-Dihydroxytriquinacen, Schmp.: 62°C,
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, d_6-Aceton): τ = 4.32 (s,2H); 4.48 (s,4H); 6.19 (A-Teil); 7.00 (B-Teil eines AB-Systems); 7.42 (s,2H)

Analyse: $C_{10}H_{10}O_2$ (162.19)

Ber. C 74.06 H 6.21
Gef. C 73.27 H 6.51

3.3 Versuche zur Darstellung des 1,4,7-Trihydroxytriquinacens

a) bei 80°C

0.1 g (0.46 mmol) 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) wurden in 50 ml 80 % Dioxan/Wasser, in dem 0.637 g Kaliumcarbonat gelöst waren, 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und die entstandene Suspension dreimal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück blieb eine leicht gelbliche, kristalline Masse.

Ausbeute: 0.076 g 1,4,7-Trichlortriquinacen
Schmp.: 161°C
identifiziert durch NMR- und Massenspektrum

b) im Bombenrohr bei 150°C unter Zusatz von Natriumhydroxid

0.143 g (0.62 mmol) (90), 0.074 g (.84 mmol) Natriumhydroxid (fein pulverisiert) und 10 ml Dioxan/Wasser (1:1) wurden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und 24 h auf 150°C erhitzt. Bereits nach 1/2 h färbte sich das Reaktionsgemisch dunkel. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. V. entfernt. Der zurück bleibende schwarze Festkörper wurde dreimal mit 20 ml Dichlormethan digeriert, anschließend in 100 ml Wasser gelöst und zusätzlich 3 Tage kontinuierlich mit Dichlormethan extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb in beiden Fällen kein Rückstand.

c) im Bombenrohr bei 150°C unter Zusatz von Kaliumcarbonat

0.095 g (0.41 mmol) (90), 0.179 g Kaliumcarbonat und 5 ml 50 % Dioxan/Wasser wurden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und 24 h auf 150°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter b). Auch hier blieb nach Abdampfen des Lösungsmittels kein Rückstand.

4. Darstellung der Brückenkopfmethylether

4.1 1-Methoxytriquinacen (96)

0.100 g (0.6 mmol) 1-Chlortriquinacen (88) wurden in 1 ml wasserfreiem Methanol gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2 g (0.087 g Atom) Natrium in 40 ml Methanol getropft. Man läßt 6 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation über eine 20 cm-Füllkörper-

kolonne bis auf ein Volumen von 10 ml eingeengt, mit Wasser auf 80 ml verdünnt und fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend bis auf 2 ml abdestilliert. Das Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie vom Lösungsmittel abgetrennt (1 m 10 % SE 30, 90°C).

Ausbeute: 0.068 g = 69.7 % d. Th.
1-Methoxytriquinacen (96)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 4.39 (m,4H); 4.56 (s,2H); 6.19 - 6.73 (AB_2-System, 3H); 6.90 (s,3H)

IR-Spektrum: charakteristische Banden bei 3035, 2960, 2920, 2870, 2815 cm^{-1} (ν-C-H), 1603, 1348, 1342, 1060 cm^{-1}

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 160

Analyse: $C_{11}H_{12}O$ (160.22)

Ber.	C 82.46	H 7.55
Gef.	C 80.74	H 7.52

4.2. 1,4-Dimethoxytriquinacen (97)

0.043 (0.22 mmol) Dichlorid (89) wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 1 g Natrium und 20 ml Methanol gegeben, anschließend wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 4.1. Das entstandene Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie (1 m 10 % SE 30, Säule

100°C, Injektor: 140°C, Detektor: 160°C, Gasstrom 120 ml/min).

Ausbeute: 0.021 g = 52 % d. Th.
1,4-Dimethoxytriquinacen (97)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, C_6D_6): τ = 4.27 (s,2H);
4.58 (AB-Teil eines ABX-Systems, 4H);
6.44 (m,1H); 6.75 (m,1H); 6.87 (s,6H)

4.3 1,4,7-Trimethoxytriquinacen

0.051 g (0.2 mmol) Trichlorid wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2 g (0.086 g -Atome) Natrium in 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben und anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde über eine Drehbandkolonne (Mantellänge 20 cm) auf ca. 10 ml eingeengt und nach Zusatz von 20 ml Wasser dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend destillativ auf ein Volumen von 2 ml eingeengt. Das Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie (GC 910, 1 m 3.5 % OV 101, 120°C) abgetrennt.

Ausbeute: 24.5 mg = 50.6 %
1,4,7-Trimethoxytriquinacen
Schmp.: 79°C
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.26 (s,6H);
6.90 (s,1H); 6.72 (s,9H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 220

Analyse: $C_{13}H_{16}O_3$ (220.27)

Ber.	C 70.89	H 7.32
Gef.	C 68.33	H 7.06

5. Darstellung der Brückenkopfdimethylamine

1-Dimethylaminotriquinacen

0.055 g (0.34 mmol) Chlorid (88) wurden in 5 ml Dimethylformamid gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 10 Torr auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in 4n Schwefelsäure aufgenommen und dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Anschließend wurde die wäßrige Phase alkalisch gemacht und das sich abscheidende Amin dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Natriumhydroxid getrocknet und der Ether bis auf 2 ml abdestilliert. Das Produkt wurde anschließend aus dem Rückstand durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 1.5 m 10 % SE 30, 110°C) isoliert.

Ausbeute: 0.017 g (29.3 % d. Th.)
1-Dimethylamino-Triquinacen (98)

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.37 (s,4H); 4.43 (s,4H); 6.19 - 6.64 (AB_2-System, 3H); 7.78 (s,6H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 173

6. Versuche zur Darstellung von Brückenkopfolefinen des Triquinacens

6.1 Umsetzung von 1-Chlortriquinacen (88) mit Pyridin bei 210°C

In einem dickwandigen NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 0.029 mg 1-Chlortriquinacen (88) in 300 µl d_8-Toluol und 30 µl d_5-Pyridin 1 h auf 210°C erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei leicht gelblich. NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch ließ sich in der Lösung kein neues Produkt nachweisen. Aus der Reaktionsmischung konnten durch präparative Gaschromatographie 0.0205 g (88) zurückgewonnen werden.

6.2 Umsetzung von (88) mit Diazabicycloundecen [121]

0.056 g (0.34 mmol) (88) wurden in 1 ml Diazabicycloundecen gelöst und unter Rühren 5 h auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eis/4n Schwefelsäure gegeben und anschließend fünfmal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether über eine 20 cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Das 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte neben den Signalen des Lösungsmittels nur die des 1-Hydroxy-Triquinacens (92). Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, Temperatur-Programm: 60-190°C, Temperaturgradient: 8°C/min) enthielt das Retentionsgemisch lediglich eine neue Komponente, die durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 10 % SE 30, 1.5 m Teflon-Säule, 100°C) abgetrennt wurde.

Ausbeute: 0.013 g (26.1 % d. Th.)
1-Hydroxytriquinacen (92)
identifiziert anhand des NMR-Spektrums.

6.3 Umsetzung von 1-Chlortriquinacen (88) mit Kalium-tert-Butylat in tert-Butanol

In einer Lösung von 0.06 g sublimiertem Kalium-tert-Butylat in 0.5 ml wasserfreiem tert-Butanol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.043 g (0.26 mmol) (88) in 0.5 ml tert-Butanol gegeben und 6 h bei 25°C gerührt. Während der Reaktion trübte sich die zu Beginn klare Lösung. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 5 ml Wasser versetzt und anschließend fünfmal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurden die vereinigten Dichlormethan-Extrakte über eine 30 cm-Füllkörperkolonne destillativ auf ein Volumen von 2 ml eingeengt und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (GC 920, 1 m 10 % SE 30, Säule: 85°C, Gasstrom: 120 ml/min). Nach dem Gaschromatogramm war ein Gemisch von zwei Substanzen entstanden.

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 63 %
1-Hydroxytriquinacen (92)
charakterisiert durch NMR- und IR-Spektrum

Fraktion 2 (2.38): rel Anteil 37 %
1-tert-Butoxytriquinacen (106)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4): τ = 4.43 (m,4H);
4.57 (s,2H); 6.16 - 6.80 (AB_2 System, 3H);
8.85 (s,9H)

1-tert-Butoxytriquinacen (106) zeigte die für di-tertiäre Ether typische leichte Spaltbarkeit. Bei der gaschromatographischen Überprüfung der Fraktion 2 nach 24 h konnten neben (106) bereits 21 % 1-Hydroxytriquinacen (92) nachgewiesen werden.

6.4 Hydrierung des Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]dec-1(9),2-diens (101)

0.066 g (0.5 mmol) (101) wurden in 5 ml Methanol gelöst und über 10 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle mit 27.1 ml Wasserstoff (theoret. Wasserstoffaufnahme: 24.9 ml) bei 30°C hydriert. Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, 90°C) war nach dieser Zeit nur ein einziger Substanzpeak sichtbar. Die gaschromatographische Isolierung (GC 920: 2 m 10 %, DOW 710 auf Chromosorb WAW 45/60 mesh, Säule: 105°C, Injektor und Detektor: 130°C, Gasstrom: 120 ml/min) ergab eine weiße kristalline Substanz von charakteristischem Geruch.

Ausbeute: 0.042 g = 61.6 % d. Th.
Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]decan (102)
identifiziert durch NMR-Spektrum [9b] und
Koinjektion mit einer authentischen Probe.

7. Darstellung der freien Brückenkopfcarbeniumionen

7.1 1-Triquinacenyl-Kation (8)

7.1.1 ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

2 g Antimonpentafluorid (9.2 mmol) wurden bei 0°C in 2 ml Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) gelöst. Diese Lösung wurde bei allen Versuchen zur Erzeugung des 1-Triquinacenyl-Kat-

ions (8) verwendet.

0.037 g (0.23 mmol) 1-Chlortriquinacen (88) wurden in 300 µl SO_2ClF gelöst und auf -78°C abgekühlt, dabei fiel (88) teilweise kristallin aus. Zu dieser Suspension gab man tropfenweise unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß ca. 300 µl der ebenfalls auf -78°C gekühlten SbF_5/SO_2ClF-Lösung. Das suspendierte Chlorid löste sich und es entstand eine hellrote, leicht trübe Lösung, die bei -78°C in ein NMR-Röhrchen, in dem sich eine abgeschmolzene Glaskapillare mit Tetramethylsilan als externer Standard befand, überführt wurde. Von dieser Probe wurden NMR-Spektren im Temperaturintervall von -70°C bis -40°C gemessen.

NMR-Spektrum (60 MHz, SO_2ClF, -70°C): τ = 0.95 (A-Teil, 2H); 2.13 (B-Teil eines ABX-Systems, 2H); 4.17 (s,2H); 4.48 (t,1H); 5.46 (bs,2H)

7.1.2 ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

In einem 12 mm NMR-Röhrchen wurden bei -100°C 0.218 g (1.33 mmol) kristallines (88) in kleinen Portionen zu einer Lösung aus 0.8 g (3.7 mmol) SbF_5 in 3 ml SO_2ClF gegeben und anschließend bei -90°C das ^{13}C-NMR-Spektrum registriert.

^{13}C-NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF, -90°C): δ = 252.97 (s); 195.15 (d); 137.86 (d); 134.33 (d); 77.69 (d); 56.48 ppm (d)

7.2 Kationen aus 1,4-Dichlortriquinacen

7.2.1 ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.73 g Antimonpentafluorid (SbF_5)(12.6 mmol) wurden bei 0°C in 2 ml Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) gelöst. Diese Lösung wurde in allen folgenden Versuchen zur Erzeugung der Kationen aus 1,4-Dichlortriquinacen (89) und 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) für deren ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen verwendet.

0.031 g (0.16 mmol) 1,4-Dichlortriquinacen (89) wurden in gleicher Weise wie unter 3.1 beschrieben umgesetzt und ^{1}H-NMR-Spektren im Temperaturintervall von -70°C bis 0°C gemessen.

NMR-Spektrum (60 MHz, SO_2ClF): τ = 0.35 (s,2H); 1.36 (A-Teil, 2H); 1.69 (B-Teil eines ABX-Systems, 2H); 3.03 (s,1H); 3.78 (bs,1H)

7.2.2 ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

In einem 12 mm NMR-Röhrchen wurden zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 1.6 g (7.4 mmol) SbF_5 in 2.5 ml SO_2ClF langsam 0.235 g (1.19 mmol) kristallines (89) in kleinen Portionen zugefügt. Um eine klare Lösung zu erhalten, setzte man 0.5 ml Schwefeldioxid zu, anschließend wurde bei -80°C das ^{13}C-NMR-Spektrum registriert.

^{13}C-NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF/SO_2): δ = 243.68 (s), 195.61 (d); 183.28 (d); 138.70 (d); 138.42 (d); 133.83 (d); 132.69 (d); 84.55 (d); 73.61 (s); 56.46 (d)

7.3 Kationen aus 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

7.3.1 ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

a) in SO_2ClF

Wie unter 3.2 beschrieben, wurden 0.025 g (0.11 mmol) 1,4,7-Triquinacen (90) umgesetzt und NMR-Spektren im Temperaturintervall von -70°C bis 0°C registriert.

^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, SO_2ClF): τ = 1.50 (A-Teil, 2H); 2.00 (B-Teil eines AB-Systems, 2H); 4.00 (s,2H); 4.40 (s,1H)

b) in CD_2Cl_2

3.560 g (16.4 mmol) Antimonpentafluorid wurden bei 0-20°C in 2 ml Deuterodichlormethan (CD_2Cl_2) gelöst. Diese Lösung wurde bei -78°C zu einer ebenfalls gekühlten Suspension von 0.048 g (0.21 mmol) (90) gegeben. Es entstand eine klare, hellrote Lösung, von der im Temperaturintervall von -60°C bis +25°C NMR-Spektren registriert wurden. Bei weiterer Abkühlung unter -60°C wurde die Viskosität der Lösung so groß, daß die Messung hochaufgelöster NMR-Spektren unmöglich war.

^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2, -20°C): τ = 0.98 (A-Teil, 2H); 1.59 (B-Teil eines AB-Systems, 2H); 3.52 (s,2H); 3.88 (s,1H)

7.3.2 ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

0.180 g (0.78 mmol) (90) wurden wie unter 3.2.2 beschrieben, in kleinen Portionen zu einer aus 1.0 g (4.6 mmol) SbF_5 und 3 ml SO_2ClF dargestellten Lösung gegeben.

^{13}C-NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF, -80°C): δ = 237.03 (s); 183.92 (d); 138.79 (d); 132.38 (d); 91.69 (d); 72.29 ppm (s)

7.4 Reaktionen der Carbeniumionen mit Natriummethylat

7.4.1 1-Triquinacenyl-Kation

0.035 g (0.21 mmol) 1-Chlortriquinacen (88) wurden in 300 µl SO_2ClF gelöst und bei -78°C wie unter 3.1 beschrieben, mit 300 µl einer SbF_5/SO_2ClF-Lösung versetzt. Die so erhaltene rotbraune Lösung wurde ebenfalls bei -78°C zu einer aus 1 g (0.043 g-Atom Natrium) und 20 ml wasserfreiem Methanol bereiteten Natriummethylat-Lösung gegeben. Das Methand wurde über eine 20 cm Drehbandkolonne bis auf ein Volumen von 2 ml abdestilliert, der Rückstand wurde mit 20 ml Wasser versetzt und anschließend die Lösung fünfmal mit je 4 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend destillativ auf ein Volumen von 0.5 ml eingeengt. Das entstandene Produkt wurde vom Lösungsmittel durch präparative Gaschromatographie (2 m 10 % SE 30, Säule: 110°C, Detektor und Injektor: 150°C, Gasstrom: 120 ml/min) abgetrennt.

Ausbeute: 7 mg = 20.6 % d. Th. (bezogen auf eingesetztes (88)) 1-Methoxytriquinacen
charakterisiert durch NMR-Spektrum.

7.4.2 Kation aus 1,4-Dichlortriquinacen (89)

0.031 g (0.16 mmol) (89) wurde, wie in 3.4.1 beschrieben, eingesetzt und anschließend bei -78°C in einer Lösung aus 1 g (0.043 g-Atom) Natrium und 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Durch präparative Gaschromatographie (1 m 10 % SE 30, Säule: 100°C) Injektor: 140°C, Detektor: 160°C, Gasstrom: 120 ml/min) wurde das Produkt vom Lösungsmittel abgetrennt.

Ausbeute: 0.0095 g = 38 % d. Th.
1,4-Dimethoxytriquinacen (97)
charakterisiert durch NMR-Spektrum.

7.4.3 Kation aus 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

Das bei -78°C aus 0.108 g (0.47 mmol) (90), wie in 3.3. beschrieben, dargestellte Kation wurde bei dieser Temperatur zu einer aus 2 g (0.086 g-Atom) Natrium und 20 ml wasserfreiem Methanol bereiteten Natriummethylat-Lösung gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 7.4.1. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, Temperaturprogramm: 80-180°C, Gradient: 8°/min) war nur eine Komponente vorhande, die durch präparative Gaschromatographie (1 m 10 % SE 30, 120°C) abgetrennt wurde.

Ausbeute: 0.029 g = 28 % d. Th.
1,4,7-Trimethoxytriquinacen (95)
Schmp.: 79°C
charakterisiert durch NMR-Spektrum.

7.5 Umsetzung des 4,7-Dichlortriquinacenyl-Kations (112) mit Methanol/Kaliumcarbonat [128]

0.037 g (0.16 mmol) Trichlorid (90) wurden, wie in 3.3 beschrieben, bei -78°C mit SbF_5/SO_2ClF umgesetzt. Die entstehende klare Lösung des Kations (112) wurde bei -78°C zu 10 ml Methanol, in dem 4.5 g (33.5 mmol) fein pulverisiertes Kaliumcarbonat suspendiert war, gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit 30 ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt durch präparative Gaschromatographie isoliert (1 m 10 % SE 30, 125°C).

Ausbeute: 0.008 g
1,4,7-Trimethoxytriquinacen (95)
charakterisiert durch NMR-Spektrum.

7.6 Umsetzung des 4,7-Dichlortriquinacenyl-Kations (112) mit Kohlenmonoxid

0.057 g (0.25 mmol) Trichlorid (90) wurden in 300 µl SO_2ClF suspendiert und bei -78°C mit 1 ml SbF_5/SO_2ClF-Lösung (6.31 g (29.1 mmol) SbF_5 in 12 ml SO_2ClF) versetzt. In die entstehende Lösung des Kations wurde 8 h Kohlenmonoxid durch ein mit granuliertem Phosphorpentoxid gefülltes Rohr eingeleitet. Die braunrote Lösung färbte sich dabei nur schwach dunkel.

Danach wurde die Reaktionslösung mit einer gekühlten Pipette in eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Natriummethylat-Lösung, die aus 2 g (0.086 g-Atom) Natrium und 20 ml

Methanol dargestellt war, überführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 20 ml Wasser versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt, der Rückstand abfiltriert und die Lösung fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine 20 cm-Drehbandkolonne abdestilliert und der Rückstand durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt (1 m 10 % SE 30, 125°C).

Ausbeute: 0.012 g = 22 % d. Th.
1,4,7-Trimethoxytriquinacen (95)
charakterisiert durch NMR-Spektrum.

Nach der destillativen Entfernung des Methanols aus der wäßrigen Phase wurde diese mit konz. Salzsäure angesäuert und fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden i. Vak. eingeengt. Lediglich Spuren einer flüchtigen stechend riechenden Substanz, die nicht identifiziert wurde, waren vorhanden. Eine Triquinacenylcarbonsäure war nicht nachweisbar.

8. Versuche zur Darstellung der Triquinacenyl-Kationen aus dem Kohlenwasserstoff

8.1 Durch Umsetzung mit HSO_3F/SbF_5

Bei -78°C wurde eine Lösung von 0.030 g (0.23 mmol) Triquinacen in 300 µl SO_2ClF mit 300 µl FSO_3H/SbF_5 ("Magic Acid") (dargestellt aus 2.8 g (12.9 mmol) SbF_5 und 1.4 g (0.014 mmol) FSO_3H) in 300 µl SO_2ClF versetzt. Bei der heftig einsetzenden Reaktion färbte sich die Mischung dunkel, NMR-spektroskopisch (60 MHz, -70°C) war weder Triquinacen (3) noch ein Triquinacenyl-Kation nachweisbar.

Die Reaktionslösung wurde, wie in 7.4. beschrieben, bei -78°C zu einer Lösung aus 1 g Natrium und 20 ml Methanol gegeben. Nach der Aufarbeitung ließ sich gaschromatographisch weder ein Methylether noch ein anderes niedermolekulares Produkt nachweisen.

8.2. Durch Umsetzung mit dem tert-Butyl-Kation [186)]

Zu 0.5 ml einer 1 M Lösung des tert-Butylkations [186)] wurden bei -78°C 0.033 g (0.25 mmol) Triquinacen gegeben. Das NMR-Spektrum (60 MHz, SO_2ClF) dieser Lösung wurde in 10°-Intervallen von -75°C bis 0°C registriert. Im gesamten Temperaturbereich waren lediglich die zwei Signale des Triquinacens und das Singulett des tert-Butylkations nachweisbar.

8.3. Durch Umsetzung mit dem Isopropyl-Kation

a) Isopropylkation

0.315 g (4 mmol) Isopropylchlorid, gelöst in 1 ml Dichlormethan, wurden bei -78°C unter Stickstoff und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit 2 ml einer 1 M SbF_5/CH_2Cl_2-Lösung versetzt.

b) Umsetzung mit (3)

Zu dem so dargestellten Isopropylkation (129) wurden bei -78°C 0.105 g (0.8 mmol) Triquinacen (3) in 2 ml Methylenchlorid zugefügt. Bei der Zugabe fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Von dieser Lösung wurde bei -78°C das ^{1}H-NMR-Spektrum registriert. Signale von (3) oder einem

Triquinacenyl-Kation waren nicht nachweisbar.

c) Abfangversuch mit Natriummethylat

Diese Lösung wurde bei -78°C zu einer aus 0.270 g (0.012 g-Atom) Natrium und 20 ml Methanol dargestellten Natriummethylat-Lösung gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 7.4.. Gaschromatographisch (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, Temperaturprogramm: 80-180°C) war im Reaktionsgemisch weder ein möglicherweise gebildeter Methylether noch ein anderes niedermolekulares Produkt nachweisbar.

9. Darstellung eines Brückenkopfkations des Triquinacans

0.142 g (1.04 mmol) Triquinacan (102) in 2 ml Methylenchlorid wurde, wie in 8.3 beschrieben, bei -78°C mit einer Lösung des Isopropylkations in Methylenchlorid umgesetzt. Diese Reaktionsmischung wurde bei -78°C zu einer gerührten Natriummethylat-Lösung, die aus 0.310 g Natrium und 20 ml Methanol hergestellt war, gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie in [illegible] analytischen Gaschromatogramm war lediglich eine Komponente nachweisbar (GC 402, 1 m 3 % PMPE, 60°C), die durch präparative Gaschromatographie isoliert werden konnte (2 m 10 % SE 30, 90°C, Gasstrom: 100 ml/min).

Ausbeute: 0.037 g = 21.3 %
1-Methoxy-adamantan (123)
charakterisiert durch NMR-Spektrum [187].

10. Photochlorierung von endo-Dicyclopentadien

0.5 g (3.79 mmol) endo-Dicyclopentadien und 0.409 g (3.79 mmol) tert-Butylhypochlorit wurden bei -50°C in 40 ml Trichlorfluormethan (Frigen 11) 1 h mit einer 150 Watt Quecksilber-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrex-Tauchschacht bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde anschließend auf einem Wasserbad bei einer maximalen Badtemperatur von 40°C abdestilliert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3 % SE 30, Temperaturprogramm: 80°-190°C, Temperaturgradient: 8°C/min) waren im Reaktionsgemisch fünf Komponenten der relativen Retentionszeiten (1.00), (1.68), (1.81), (2.00) und (2.65) enthalten, von denen vier durch präparative Gaschromatographie (GC 920: 10 % SE 30 auf Chromosorb WAW 45/60 mesh, 1 m Teflon-Säule, Injektorrohr mit Teflonninnenrohr, 100-130°C) getrennt werden konnten. Die fünfte Komponente (rel. Retentionszeit: 1.68) konnte wegen ihres geringen Anteils und der dem Hauptprodukt (1.81) ähnlichen Retentionszeit präparativ nicht abgetrennt werden.

Fraktion 1: 0.183 g endo-Dicyclopentadien (130)

Fraktion 2 0.091 g = 22.9 % (bezogen auf umgesetztes Dicyclopentadien)
2-Chlor-endo-Dicyclopentadien (136)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.01 (m,2H); 4.36 (m,2H); 6.94 (m,1H); 7.08 (m,2H); 7.46 (m,1H); 8.07 (AB-System, 2H); 8.46 (m,1H)

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 166 und 168 im Intensitätsverhältnis 3:1

Fraktion 3 0.043 g = 10.8 %
anti-5-Chlor-endo-Dicyclopentadien (137)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 4.10 (m,2H);
4.34 (m,2H); 5.73 (d,1H); 6.57 (m,1H);
6.95 (bs,2H); 7.00 - 7.28 (m,2H);
8.53 (AB-System, 2H)

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 166 und 168
im Verhältnis 3:1

(137) zersetzte sich sowohl in Reinsubstanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur schnell. Selbst im Tiefkühlschrank war nach 3 Tagen polymeres Material ausgefallen.

Fraktion 4 0.013 g = 2.7 %
2-Chlor,anti-5-Chlor-
Dicyclopentadien (138)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): τ = 3.96 (m,2H);
4.22 (m,2H); 5.94 (m,2H); 6.64 - 6.98 (m,3H);
7.96 (AB-System, 2H)

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 200, 202, 204
im Intensitätsverhältnis 9:6:1

11. Methanolyse von 2-Chlor-endo-Dicyclopentadien

0.052 g (0.3 mmol) 2-Chlor-endo-Dicyclopentadien wurden in 20 ml wasserfreiem Methanol, in dem 100 mg Natrium gelöst waren, 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde über eine 20 cm-Füllkörperkolonne bis auf ein Volumen von 2 ml abdestilliert, der Rückstand mit Wasser auf 20 ml verdünnt und anschließend fünfmal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt (GC 920, 1m 10 % SE 30, Säule: 80°C, Injektor: 130°C, Detektor: 130°C, Gasstrom 100 ml/min).

Ausbeute: 0.037 g = 72.9 % d. Th.
1-Methoxy-endo-Dicyclopentadien (139)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): τ = 4.08 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 2H); 4.42 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 2H; 6.92 (s,3H, $-OCH_3$); 7.21 (m,1H); 7.29 (m,1H); 7.61 (m,1H); 7.75 (m,1H); 8.24 (AB-System); 8.59 - 8.80 (m,1H)

Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162.23) Ber. C 81.44 H 8.70
Gef. C 81.39 H 8.58

III Homologisierte Triquinacene [188]

1.1 Cyclopropanierung von Triquinacen (3) nach Gaspar und Roth [159]

In eine Lösung von 0.258 g (1.98 mmol) Triquinacen in 1 ml Ether, in der ca. 10 mg Kupfer(I)chlorid suspendiert waren, wurde unter magnetischer Rührung gasförmiges Diazomethan eingeleitet, das aus insgesamt 50 g (0.234 mol) N-Nitroso-N-Methyl-p-toluolsulfonsäureamid in einem getrennten Reaktionsgefäß generiert wurde. Nach beendeter Reaktion wurde von ausgefallenen Feststoffen abzentrifugiert und die Lösung anschließend durch präparative Gaschromatographie (GC 90 P, 3 m 10 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, 80-100°C) getrennt.

I (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 20.4 %
Triquinacen (3)

II (1.15): rel. Anteil 4.8 %
endo-Monohomotriquinacen (20b)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.58 (m,4H); 8.30 (m,1H); 8.56 (m,3H); 8.82 (m,2H); 9.66 (dt,1H); 9.90 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 144

Analyse: $C_{11}H_{12}$ (144.22) Ber. C 91.61 H 8.39
Gef. C 91.50 H 8.44

III (1.33): rel Anteil 19.1 %
exo-Monohomotriquinacen (20a)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.39 (m,4H); 6.23 (m,1H); 6.85 (m,3H); 8.71 (dd,2H); 9.43 (dt,1H); 10.10 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 144

Analyse: $C_{11}H_{12}$ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39
Gef. C 91.49 H 8.50

IV (1.59): rel. Anteil 3.6 %
endo,exo-Bishomotriquinacen (21b)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.50 (m,2H); 6.50 (dd,1H); 6.74 (dt,1H); 7.06 - 7.26 (m,2H); 8.48 (m,2H); 8.76 (dd,2H); 9.37 - 9.77 (m,3H); 10.28 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 158

Analyse: $C_{12}H_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92
Gef. C 90.97 H 9.02

V (1.77): rel. Anteil 17.7 %
exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.46 (bs,2H); 6.86 (d,2H); 7.36 (dt,1H); 7.45 (d,1H); 8.72 (m,4H); 9.40 (dt,2H); 10.21 (dt,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 158

Analyse: $C_{12}H_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92
Gef. C 91.07 H 8.84

VI (2.14): rel. Anteil 4.6 %
endo,exo,exo-Trishomotriquinacen (22b)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.16 (m,3H); 7.72 (m,1H); 8.44 (m,2H); 8.68 (dd,4H); 9.07 (dt,1H); 9.38 - 9.76 (m,3H); 10.44 (dt,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 172

VII (2.39): rel. Anteil 3.3 %
all-exo-Trishomotriquinacen (22a)
Schmp.: 76.5°C
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.47 (s,4H); 8.59 (dd,6H); 9.45 (dt,3H); 10.35 (dt,3H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 172

Analyse: $C_{13}H_{16}$ (172.27) Ber. C 90.64 H 9.36
Gef. C 90.20 H 9.27

1.2 Cyclopropanierung von Triquinacen nach Simmons-Smith [162] (Variante nach Conia [163])

Zu dem entsprechend der Vorschrift [163] aus 20.1 g (0.31 g-Atom) Zink frisch dargestellten Zink-Silber-Paar in 15 ml Ether wurden 2.0 g (15.4 mmol) Triquinacen (3) in 10 ml Ether schnell zugetropft. Anschließend wurden 41.2 g (0.154 mol) Dijodmethan unter Rühren tropfenweise mit solcher Geschwindigkeit zugefügt, daß die Lösung unter Rückfluß siedete. Danach wurde weitere 12 h unter Rückfluß erhitzt; nach Erhalten wurde die Lösung mit 150 ml Ether verdünnt und solange mit Pyridin versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Nach Filtration wurde der Ether über eine 30 cm-Füllkörperkolonne bis auf ein Volumen von 5 ml abdestilliert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 2 m 3 % SE 30, 40°C) waren wieder sieben Komponenten vorhanden, die durch präparative Gaschromatographie isoliert werden konnten (GC 920, 3.00 m 10 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, 80-100°C, Gasstrom: 100 ml/min).

I (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 5 % Triquinacen

II (1.15): rel. Anteil 4 % endo-Monohomotriquinacen (20b)

III (1.33): rel. Anteil 19.1 % exo-Monohomotriquinacen (20a)

IV (1.59): rel. Anteil 3.6 % endo,exo-Bishomotriquinacen (21b)

V (1.77): rel. Anteil 41.5 % exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)

VI (2.14): rel. Anteil 5.3 % endo,exo,exo-Trishomotriquinacen (22b)

VII (2.39): rel. Anteil 21.8 % all-exo-Trishomotriquinacen (22a)

1.3 Cyclopropanierung von exo,exo-Bishomotriquinacen (21a) nach Gaspar und Roth [159]

Eine etherische Lösung von 0.300 g (1.9 mmol) Bishomotriquinacen (Reinheit des eingesetzten Bishomotriquinacens: 92.1 % exo,exo (21a) und 7.9 % endo,exo (21b)) wurde, wie in 2.1 beschrieben, mit gasförmigem Diazomethan, das aus 25 g (0.117 mol) N-Nitroso-N-Methyl-p-toluolsulfonsäureamid entwickelt worden war, umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde zentrifugiert, die klare Lösung gaschromatographisch aufgetrennt (3 m 10 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, 100°C).

I (rel. Retentionszeit: 0.83): rel. Anteil 7.6 %
endo,exo-Bishomotriquinacen (21b)

II (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 60.9 %
exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)

III (1.36): rel. Anteil 11.1 %
endo,exo,exo-Trishomotriquinacen (22b)

IV (1.67): rel. Anteil 20.4 %
all-exo-Trishomotriquinacen (22a)

2. Katalytische Hydrierung der homologisierten Triquinacene

2.1. Exo-Monohomotriquinacen (20a)

0.055 g (0.38 mmol) exo-Monohomotriquinacen (20a) wurden in 2 ml Methanol gelöst und mit 20.0 ml (2.4 Äquivalente) Wasserstoff über 10 mg 10 proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm waren drei neue Produkte entstanden (GC 1740, 1.25 m 3 % SE 30, 60°C). Es wurde von der Aktivkohle dekantiert und die Lösung anschließend durch präparative Gaschromatographie (2 m 10 % SE 30, 75°C) getrennt.

I (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 51 %
exo-2-Methyl-Triquinacan (158)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.26 (AB_3-System, 1H); 7.58 (B-Teil, 3H); 7.94- 8.90 (m,11H); 9.01 (d,3H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 150

II (rel. Retentionszeit: 1.15): rel. Anteil 33 %
Tricyclo[5.3.1.$0^{4,11}$]undecan (157)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.63 (m,4H); 8.13 - 9.47 (m,14H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 150

III (1.45): rel. Anteil 16 %
exo-Tetracyclo[5.3.1.$0^{4,11}$.$0^{8,10}$]undecan (155)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.52 (m,4H); 7.98 - 9.24 (m,10H); 9.56 (dt,1H); 10.1[illegible] (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 148

2.2. Exo-exo-Bishomotriquinacen

a) mit 1.8 Äquivalenten Wasserstoff

0.109 g (0.69 mmol) (21a) wurden, wie unter 3.1 beschrieben, mit 27 ml Wasserstoff hydriert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm waren vier neue Komponenten entstanden, die isoliert und charakterisiert wurden (GC 920, 2 m 10 % DOW 710, Säule: 100-120°C, Injektor und Detektor: 160°C, Gasstrom: 100 ml/min).

I (rel. Retentionszeit: 1.00): rel. Anteil 17 %
exo,exo-2,9-Dimethyltriquinacan (160)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.15 (A-Teil, 1H); 7.53 (B-Teil eines AB_3-Systems, 3H); 8.07 - 8.87 (m,11H); 9.02 (d,6H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 164

Analyse: $C_{12}H_{20}$ (164.29) Ber. C 87.72 H 12.27
Gef. C 87.63 H 12.19

II (1.23): rel. Anteil 31 %
Tricyclo[7.2.1.$o^{5,12}$]dodecan (161)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.22 (m,1H); 7.42 - 8.94 (m,12H); 8.94 - 9.28 (m,7H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 164

Analyse: $C_{12}H_{20}$ (164.29) Ber. C 87.72 H 12.27
Gef. C 87.88 H 12.34

III (1.54): rel. Anteil 12 %
exo-2-Methyl-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undecan (159)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.53 (m,4H); 7.89 - 9.31 (m,9H); 9.01 (d,3H); 9.62 (dt,1H); 10.19 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 162

Analyse: $C_{12}H_{18}$ (162.28) Ber. C 88.82 H 11.18
Gef. C 88.98 H 11.13

IV (2.10): rel. Anteil 37 %
Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacen (156)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.61 (s,4H); 7.61 (d,4H); 8.80 (m,4H); 9.49 (dt,2H); 10.25 (dt,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 160

Analyse: $C_{12}H_{16}$ (160.16) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 89.83 H 9.96

b) mit 1.0 Äquivalenten Wasserstoff

0.110 g (0.70 mmol) (21a) wurden, wie unter 3.1 beschrieben, mit 15.6 ml Wasserstoff hydriert. Nach dem Abdekantieren vom Katalysator wurde die Lösung durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt (3 m 10 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, 80°C, Gasstrom: 100 ml/min).

I (rel. Retentionszeit: 0.19): rel. Anteil 3.9 %
exo,exo-2,9-Dimethyl-triquinacan (160)

II (0.23): rel. Anteil 2.2 %
Tricyclo[7.2.1.$o^{5,12}$]dodecan (161)

III (0.30): rel. Anteil 6.8 %
exo-2-Methyl-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undecan (159)

IV (0.34): rel. Anteil 9.8 %
exo-2-Methyl-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undec-5-en (162)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.55 (m,2H); 6.90 (m,2H); 7.34 (A-Teil eines AB_3-Systems, 1H); 8.03 - 9.21 (m,6H); 9.00 (d,3H); 9.60 (dt,1H); 10.19 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 160

V (0.41): rel. Anteil 15.5 %
Tetracyclo[6.3.1.$o^{2,4}$.$o^{5,12}$]dodec-6-en (163)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.61 (m,2H); 6.84 - 7.86 (m,3H); 8.24 - 9.02 (m,9H); 9.61 (dt,1H); 10.17 (dt,1H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 160

VI (0.54): rel. Anteil 26.5 %
exo,exo-Pentacyclo[6.3.1.$o^{2,4}$.$o^{5,12}$.$o^{9,11}$]dodecan (156)

VII (1.00): rel. Anteil 30.1 %
exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)

Vier Komponenten geringen Anteils (zus. 4 %) mit den rel. Retentionszeiten 0.16, 0.45, 0.68 und 0.84 konnten nicht identifiziert werden.

2.3 Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacen

Eine Lösung von 0.029 g (0.18 mmol) Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacen in 0.5 ml Methanol wurden bei 27°C über 10 mg 10 proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert. Nach 8 h Reaktionszeit waren erst 0.3 ml Wasserstoff aufgenommen. Im Gaschromatogramm waren neben dem Ausgangsmaterial geringe Anteile von drei Produkten sichtbar. Durch Kombination Gaschromatographie und Massenspektrometrie und durch Koinjektion der bereits dargestellten Hydrierungsprodukte gelang es, deren Strukturen nachzuweisen.

I (rel. Retentionszeit: 0.69): rel. Anteil 11.7 %
exo,exo-2,9-Dimethyl-triquinacan (160)

II (0.76): rel. Anteil 1.6 %
Tricyclo[7.2.1.$o^{5,12}$]dodecan (161)

III (0.96): rel. Anteil 2.7 %
exo-2-Methyl-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undecan (159)

IV (1.00): rel. Anteil 84 %
Dihydro-exo-exo-Bishomotriquinacen (156)

3. Bestrahlung von exo-Monohomotriquinacen (20a)

Eine Lösung von 0.288 g (2.0 mmol) exo-Monohomotriquinacen in 180 ml n-Pentan wurde bei -28°C (Temperatur der Reaktionslösung während der Bestrahlung) in einer Fallfilm-Umlaufapparatur mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Quarztauchkühler 54 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h vor und während der Bestrahlung mit Stickstoff gespült. Um Verunreinigungen am Quarzkühler zu entfernen, wurde nach jeweils 4 h der Kühler innen mit konz. Salzsäure, nach jeweils 12 h zusätzlich außen mit Scheuersand, dest. Wasser und Aceton gereinigt. Nach 16, 33 und 54 h wurden jeweils Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht (1.5 m 3 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, 60°C). Nach Beendigung der Bestrahlung wurde der größte Teil des Lösungsmittels über eine 30 cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde durch präparative Gaschromatographie (3 m 10 % Tris-ß-cyanethoxy-propan, Säule: 80°C, Detektor: 170°C, Gasstrom: 100 ml/min) aufgetrennt.

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit: 0.34): rel. Anteil 4.4 %
isolierte Ausbeute: 0.016 g = 3.5 % d. Th.
Tricyclo[5.3.1.$o^{4,11}$]undec-2-en (152)

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.56 (m,2H); 6.88 (m,2H); 7.24 (A-Teil eines AB_3-Systems, 1H); 7.64 - 9.32 (m,11H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 148

Fraktion 2 (0.46): rel. Anteil 16.3 %
isolierte Ausbeute: 0.029 g = 10 % d. Th.
exo-Tetracyclo[5.3.1.$o^{4,11}$.$o^{8,10}$]undec-2-en (151)
Strukturbeweis durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 4.40 (m,1H); 4.75 (m,1H); 6.85 (m,2H); 7.39 (m,1H); 7.71 (m,1H); 8.07 - 8.95 (m,6H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 146

Fraktion 3 (0.063): rel. Anteil 9.7 %
isolierte Ausbeute: 0.027 g = 9.3 % d. Th.
Hexacyclo[5.4.0.$o^{2,10}$.$o^{3,8}$.$o^{4,6}$.$o^{6,11}$]undecan (150)
charakterisiert durch:

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4/C_6H_6): τ = 7.61 (bd,2H); 7.84 (bs,2H); 7.92 - 8.03 (m,2H); 8.09 - 8.25 (m,1H); 8.41 - 8.61 (m,1H); 9.35 - 9.51 (m,2H); 9.73 - 10.09 (m,2H)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 144

Fraktion 4 (1.00): rel. Anteil 69.6 %
zurückgewonnen: 0.080 g exo-Monohomotriquinacen (20

D. ZUSAMMENFASSUNG

Triquinacen (3) isomerisiert bei der direkten UV-Bestrahlung zu den bisher unbekannten $(CH)_{10}$-Isomeren Hexacyclo[4.4.0.$0^{2,4}$.$0^{3,10}$.$0^{5,8}$.$0^{7,9}$]decan (35) (Barettan) und Pentacyclo[5.2.1.$0^{2,6}$.$0^{3,}$.$0^{4,10}$]dec-8-en (39). Daneben entstehen Bicyclo[4.2.2]decatetraen (31), Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]decatrien (32), Bullvalen (33) sowie Naphthalin und Azulen. Die Bildung aller Produkte ist über den Primärschritt einer Di-π-Methan-Umlagerung denkbar.

Die bisher unbekannten $(CH)_{10}$-Isomere (35) und (39) wurden auf spektroskopischen und chemischen Wegen charakterisiert. Barettan (35) wurde zusätzlich auf unabhängigem Wege synthetisiert.

Trotz seiner hohen Spannungsenergie (102 kcal/mol) ist (35) thermisch sehr stabil. Bei 5-stündigem Erhitzen auf 196°C bleibt (35) unverändert. Auch Versuche, (35) und (39) metallkatalysiert umzulagern, waren erfolglos.

Bei der photochemischen Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid verhält sich Triquinacen (3) wie ein Olefin mit isolierten Doppelbindungen. Produkte einer symmetrieerlaubten [2+2+2+2]-Cycloaddition konnten nicht nachgewiesen werden. Neben großen Anteil eines Copolymeren aus Triquinacen und Maleinsäureanhydrid wurden drei isomere [2+2]-Cycloaddukte in Form ihrer Methylester isoliert.

Triquinacen (3) läßt sich mit tert-Butylhypochlorit bei tiefen Temperaturen ausschließlich in den allylischen Brückenkopfpositionen radikalisch substituieren. Produkte mit einem Substituenten am zentralen Brückenkopf (10-Position) waren nicht nachweisbar.

An 1-Chlor-, 1,4-Dichlor- und 1,4,7-Trichlortriquinacen (88-90) wurden nucleophile Austauschreaktionen untersucht. (88) verhält sich wie ein reaktives Allylchlorid. 1,4,7-Trichlortriquinacen (90) dagegen zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität und geringe solvolytische Reaktivität aus.

Versuche zur Darstellung des 1,4,7-Trihydroxytriquinacens führten ausschließlich zur Zersetzung. Dagegen konnte (90) glatt in den entsprechenden Methylether (95) umgewandelt werden. Die Bildung von (95) ist sowohl über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus (Weg I) als auch über einen nucleophilen Austausch (Weg II) denkbar. Reaktion nach Weg I sollte intermediär zu einem Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]decatetraen (99), einem Dihydroacepentalen, führen. Das unsubstituierte Dihydroacepentalen müßte dann aus 1-Chlortriquinacen (88) durch Eliminierung von Chlorwasserstoff zugänglich sein. Obwohl (88) im kristallinen Zustand und in Lösung sehr thermolabil ist, gelang es nicht, in Gegenwart von Base bei erhöhten Temperaturen Chlorwasserstoff zu eliminieren. Umsetzung mit Kalium-tert-Butylat in tert-Butanol führte zu 1-tert-Butoxytriquinacen (106). Auch die Bildung dieses Ethers ist über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus oder über einen nucleophilen Austausch denkbar.

Nach der von Olah [124] eingeführten Technik gelang es, aus allen drei Chlortriquinacenen (88-90) freie Brückenkopfcarbeniumionen darzustellen und ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Aus (88) entsteht dabei das 1-Triquinacenyl-Kation (8), dem aus dem 1,4,7-Trichlorid generierten Carbeniumion kommt eindeutig die Struktur eines 4,7-Dichlormonokations (112) zu. Für das aus dem 1,4-Dichlortriquinacen (89) generierte Brückenkopfcarbeniumion führten die spektroskopischen Untersuchungen zu unterschiedlichen Aussagen: Nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum handelt es sich um ein 1,4-Dikation oder ein Chloroniumion, nach dem ^{13}C-NMR-Spektrum um ein 4-Chlor-Monokation. Da für diese beiden Spektren unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen erhaltene Lösungen verwendet wurden, ist eine eindeutige Strukturzuordnung zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den drei Brückenkopfcarbeniumionen des Triquinacens zeigen, daß:

a) die Divinylcarbeniumion-Einheit nahezu planar ist,
b) die Carbeniumionen durch die δ-Chlorsubstituenten mesomer stabilisiert werden,
c) auch die entfernte C=C-Doppelbindung durch das Divinylcarbeniumion beeinflußt wird.

Versuche, Brückenkopfcarbeniumionen direkt aus Triquinacen darzustellen, waren ohne Erfolg. Das gesättigte Analoge des Triquinacens (3), das Triquinacan (102), ließ sich dagegen mit Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid ("Magic Acid") direkt in ein Carbeniumion überführen, das unter den Darstellungsbedingungen sofort zum Adamantylkation umlagerte.

Addition von Carbenoiden an die drei Ethyleneinheiten von (3) führt neben isomeren Monohomo- (20a) und (20b) und Bishomo- (21a) und (21b) zu endo,exo,exo- (22b) und all-exo-Trishomotriquinacen (22a), einem überbrückten Analogen des "Hexahomobenzols". Auch bei Variation der verwendeten Carbenoide erfolgte Dreifachcyclopropanierung nur im untergeordneten Maße.

Exo-Monohomotriquinacen (20a) reagiert bei der direkten UV-Bestrahlung ohne Beteiligung des Cyclopropanrings. Als einziges Isomerisierungsprodukt entsteht das [2+2]-Cycloaddukt Hexacyclo[5.3.1.$0^{2,5}$.$0^{3,9}$.$0^{4,11}$]undecan (150).

Bei der katalytischen Hydrierung der homologisierten Triquinacene werden Cyclopropanring und C=C-Doppelbindung mit vergleichbarer Geschwindigkeit hydriert. Eine Öffnung der Cyclopropanringe erfolgt bevorzugt von der Unterseite des Moleküls und im Gegensatz zu bisher bekannten Beispielen an der am stärksten substituierten Bindung. Diese Befunde weisen auf eine spezifische Fixierung des Moleküls an der Katalysatoroberfläche hin, die durch tellerförmige Geometrie des Moleküls und die Anordnung der C=C-Doppelbindungen bedingt sein muß.

Die vorläufige Auswertung der Photoelektronenspektren der homologisierten Triquinacene (21a) und (22a) zeigt, daß eine Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen über dem Raum gering oder nicht vorhanden ist. Eine cyclische Elektronendelokalisation im all-exo-Trishomotriquinacen (22a), einem überbrückten Analogen des Hexahomobenzols, ist nicht nachweisbar.

E. SPEKTRENANHANG

^{1}H-NMR-Spektren :

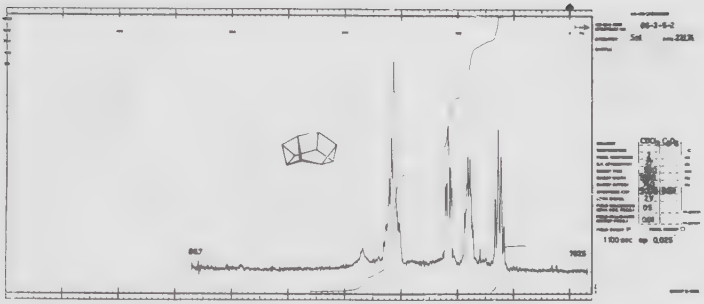


Abb. 1 : Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decan (35)

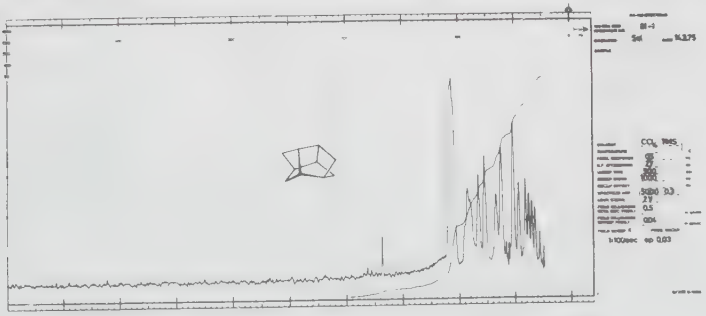


Abb. 2 : Hexacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,10}]decan (37)

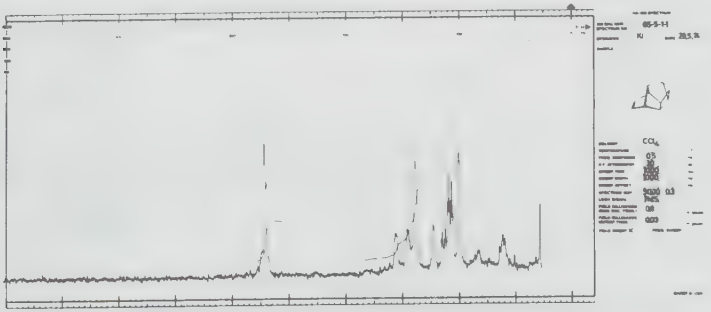


Abb. 3 : Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,10}]decan (38)

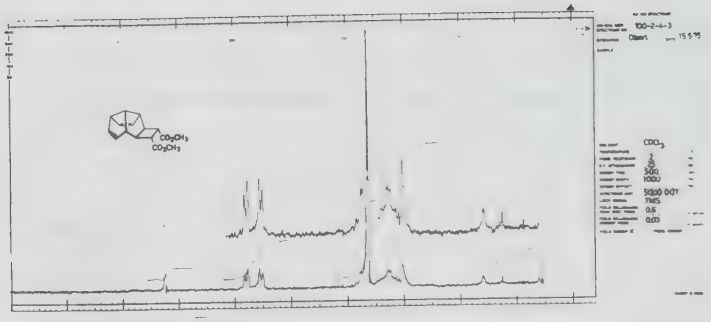


Abb. 9 : exo-Tetracyclo[5.4.1.$o^{4,12}$.$o^{3,11}$]dodec-?,5-dion-anti-9,10-dicarbonsäuredimethylester (62)

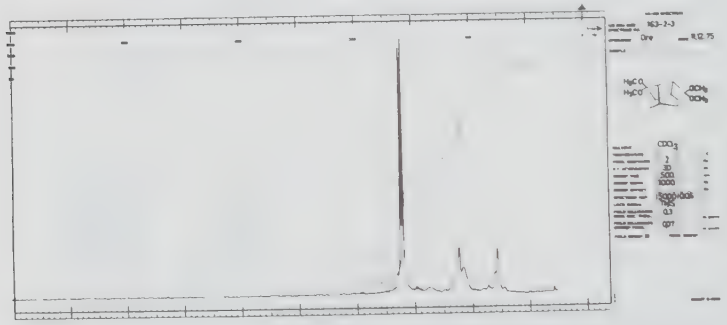


Abb. 10 : Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan-5,10-dion-bis-dimethylketal (79)

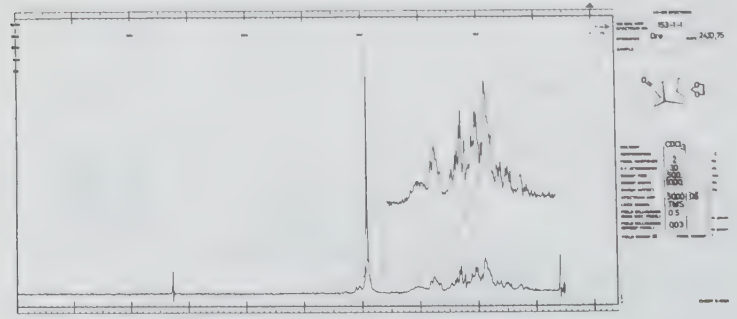


Abb. 11 : Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan-5,10-dion-mono-ethylenketal (80)

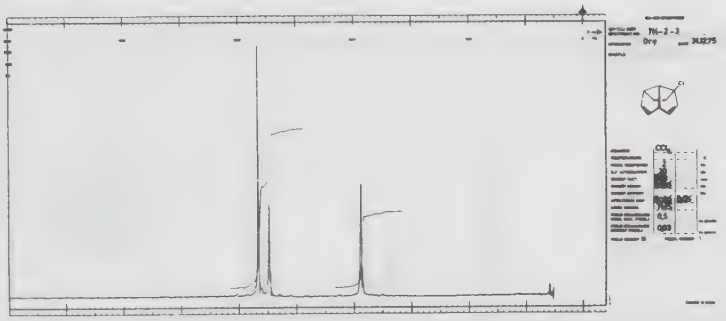


Abb. 12 : 1-Chlortriquinacen (88)

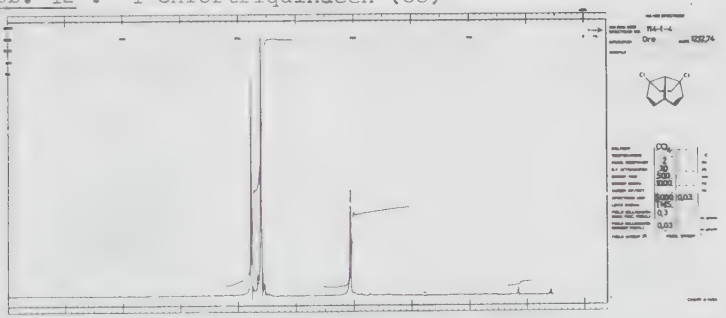


Abb. 13 : 1,4-Dichlortriquinacen (89)

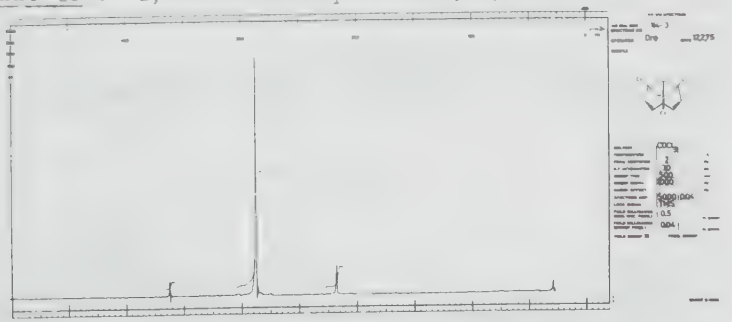


Abb. 14 : 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

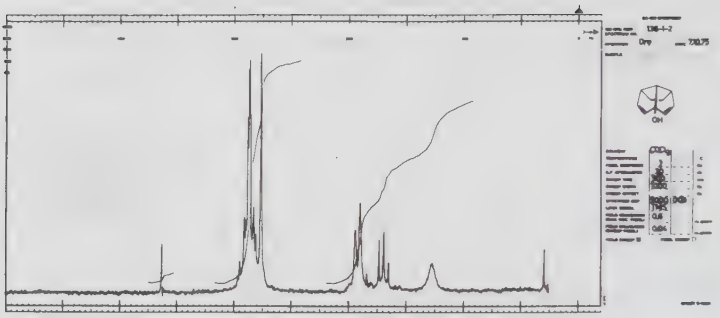


Abb. 15 : 1-Hydroxytriquinacen (92)

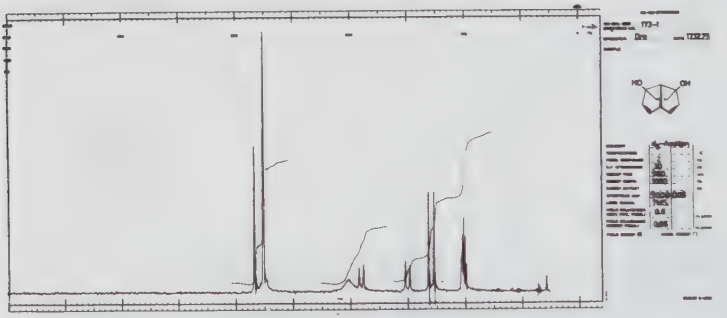


Abb. 16 : 1,4-Dihydroxytriquinacen (93)

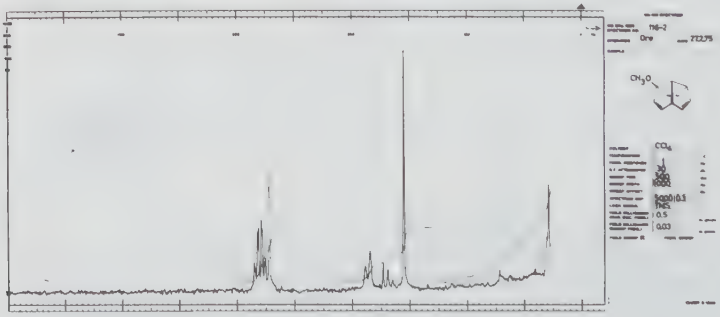


Abb. 17 : 1-Methoxytriquinacen (96)

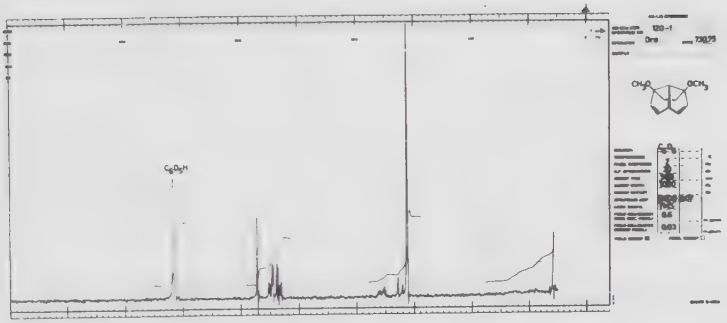


Abb. 18 : 1,[illegible]-Dimethoxytriquinacen (97)

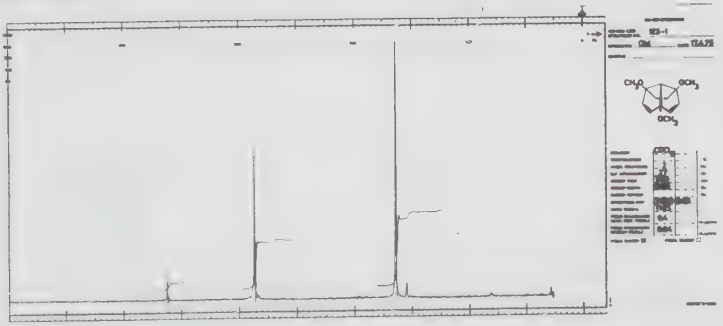


Abb. 19 : 1,4,[illegible]-Trimethoxytriquinacen (95)

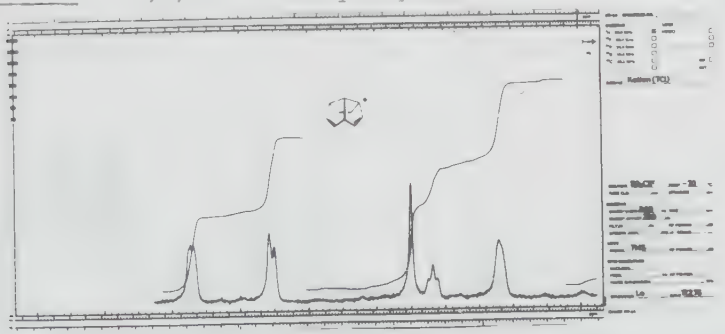


Abb. 20 : 1-Triquinacenyl-[illegible]ation (8)

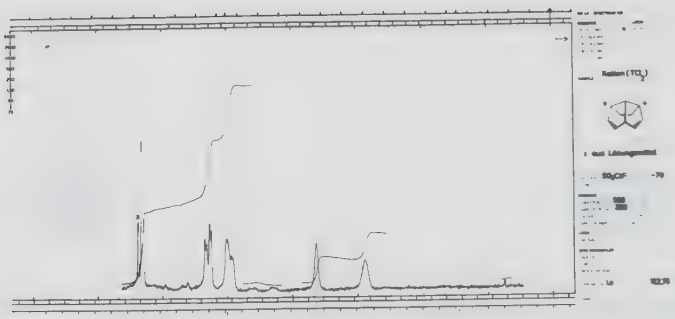


Abb. 21 : Triquinacenyl-1,4-Dikation (110)

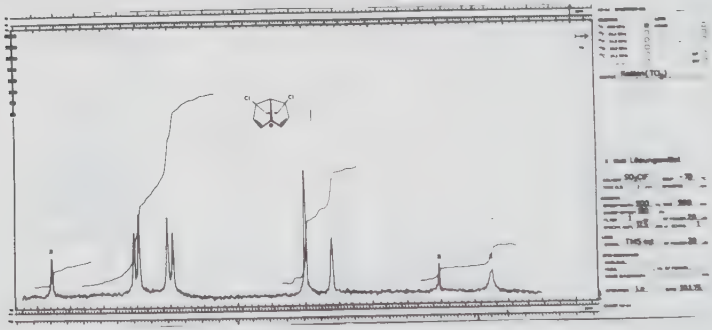


Abb. 22 : 4,7-Dichlor-triquinacenyl-Kation (112)

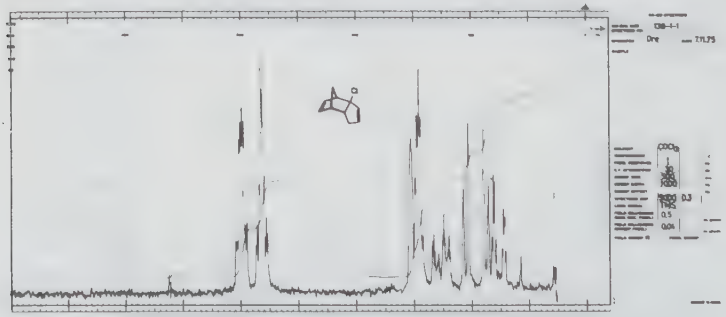


Abb. 23 : 2-Chlor-endo-Dicyclopentadien (136)

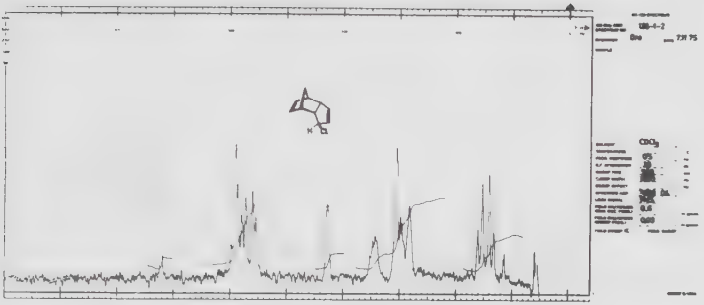


Abb. 24 : anti-5-Chlor-endo-Dicyclopentadien (137)

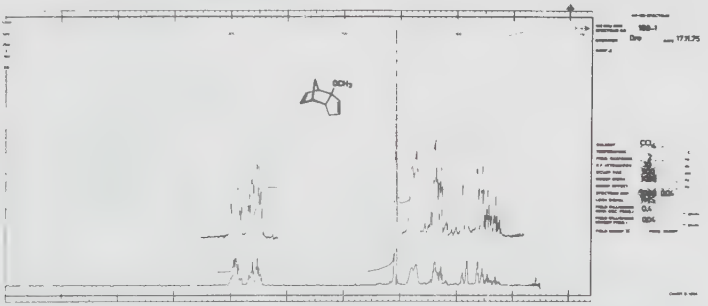


Abb. 25 : 2-Methoxy-endo-Dicyclopentadien (139)

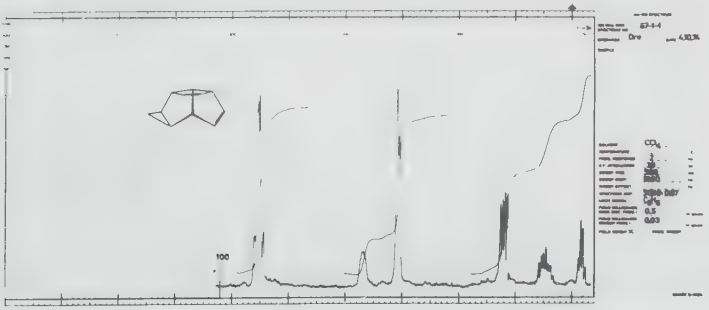


Abb. 26 : exo-Pentahomotriquinacen (20a)

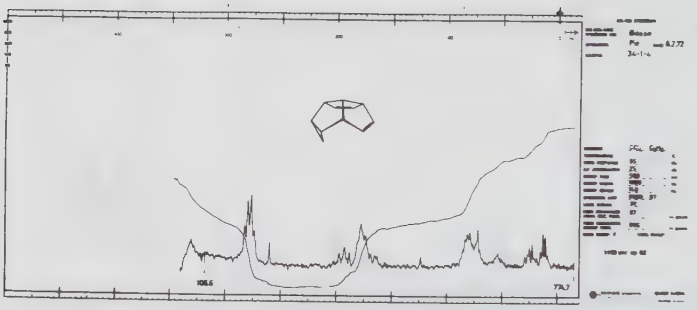


Abb. 27 : endo-Monohomotriquinacen (20b)

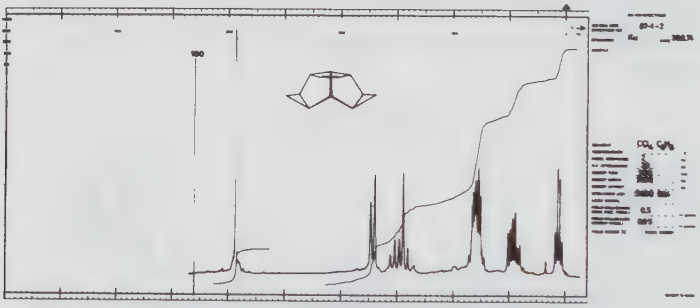


Abb. 28 : exo,exo-Bishomotriquinacen (21a)

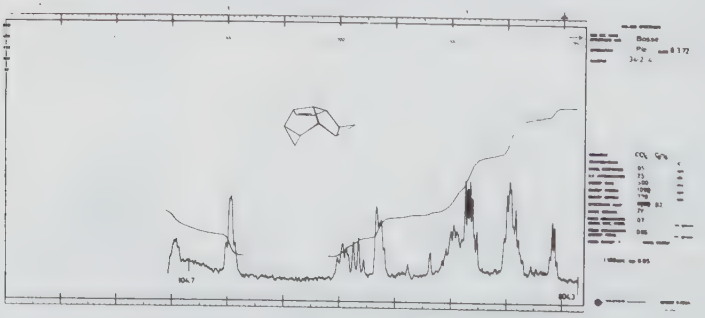


Abb. 29 : endo,exo-Bishomotriquinacen (21b)

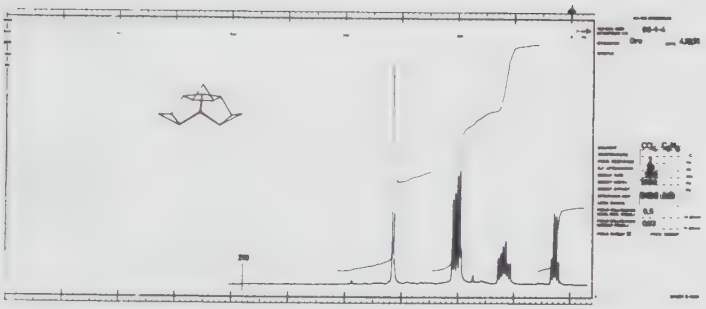


Abb. 30 : all-exo-Trishomotriquinacen (22a)

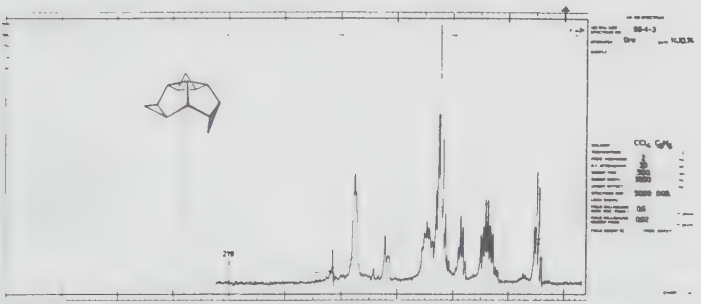


Abb. 31 : endo,exo,exo-Trishomotriquinacen (22b)

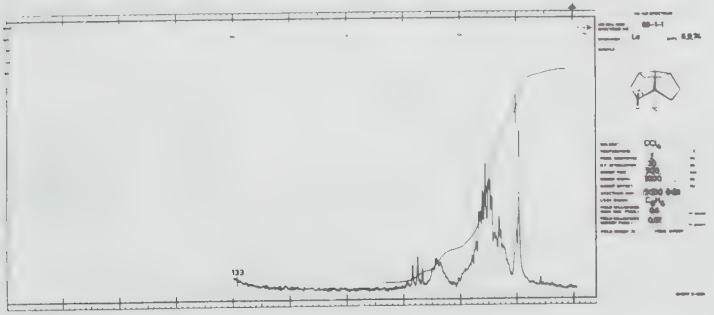


Abb. 32 : exo-2-Methyl-triquinacan (158)

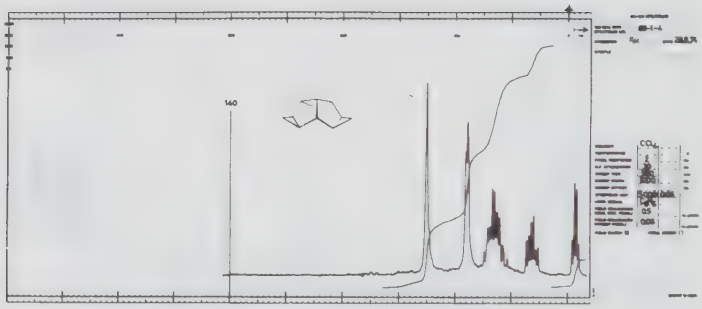


Abb. 33 : Dihydro-exo,exo-Bishomotriquinacen (156)

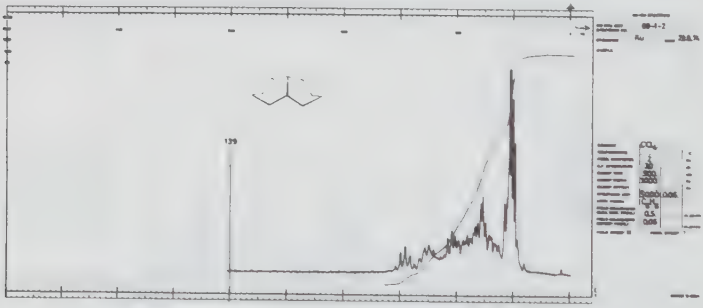


Abb. 34 : Tricyclo[7.2.1.0^{2,12}]dodecan (161)

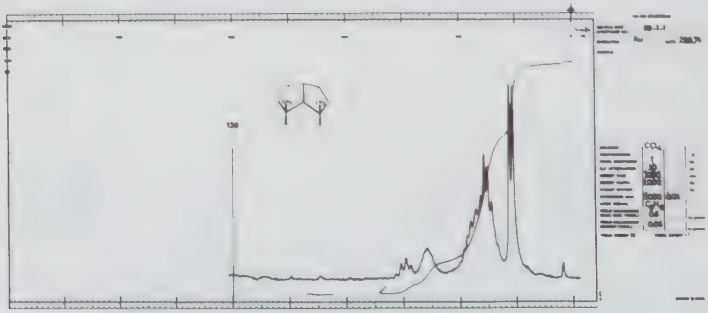


Abb. 35 : exo,exo-2,9-Dimethyl-triquinacan (160)

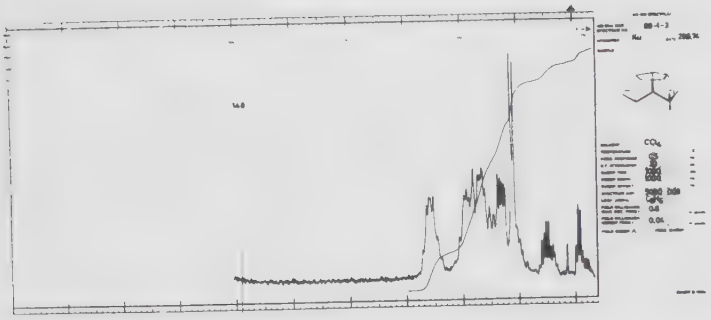


Abb. 36 : exo-2-Methyl-Tetracyclo[5.3.1.$0^{4,11}$.$0^{8,10}$]undecan (159)

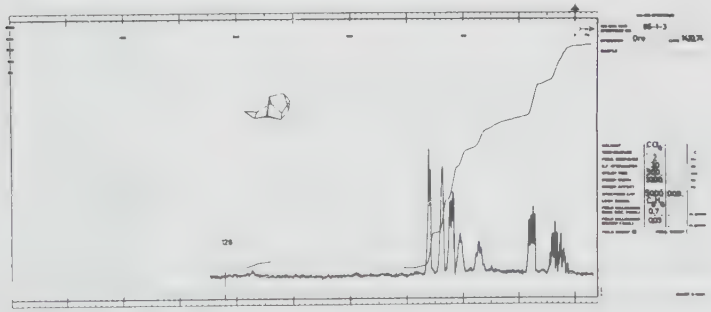


Abb. 37 : Pentacyclo[5.4.1.$0^{2,6}$.$0^{3,9}$.$0^{5,10}$]dodecan (160)

^{13}C-NMR-Spektren:

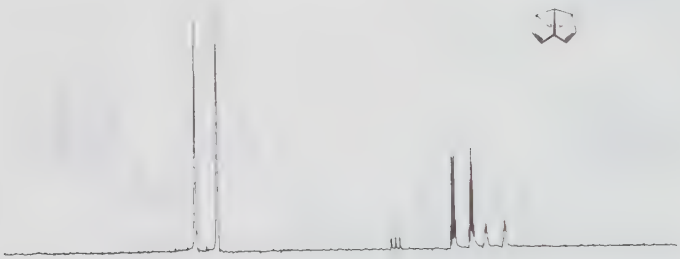


Abb. 38 : Tricyclo[5.2.1.$o^{4,10}$]deca-2,5,8-trien (3)

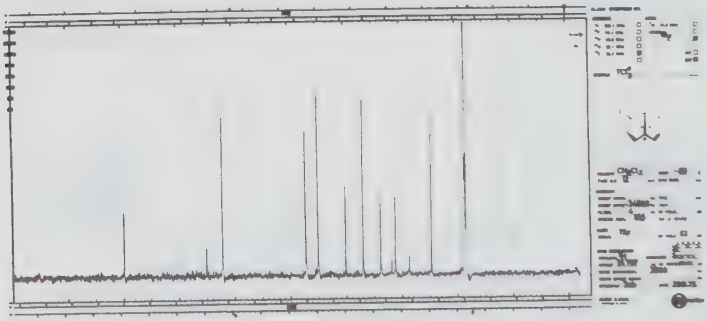


Abb. 39 : 1,4-Dichlortriquinacenyl-Kation (112)

IR-Spektren:

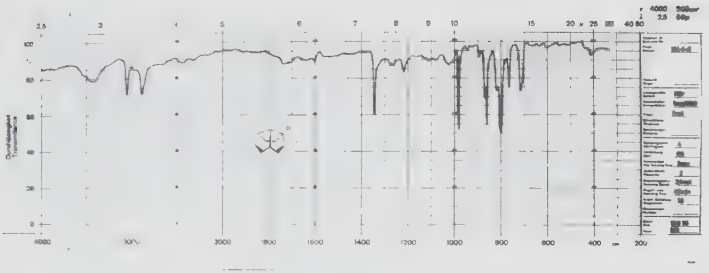


Abb. 40 : 1-Chlortriquinacen (88)

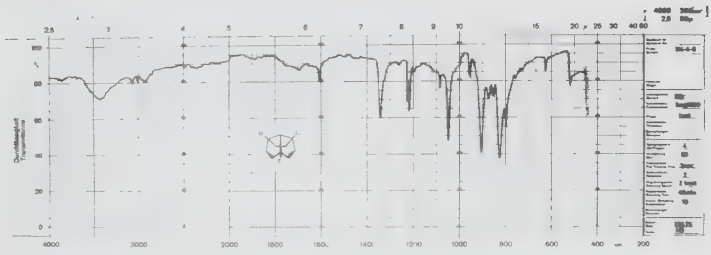


Abb. 41 : 1,4,7-Trichlortriquinacen (90)

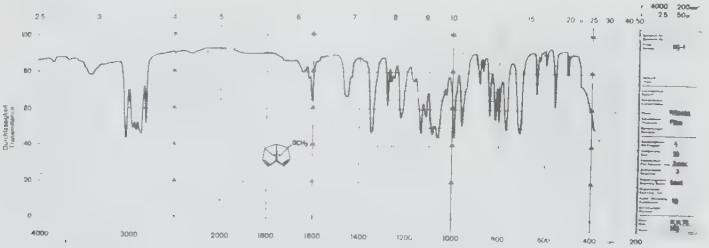


Abb. 42 : 1-Methoxytriquinacen (96)

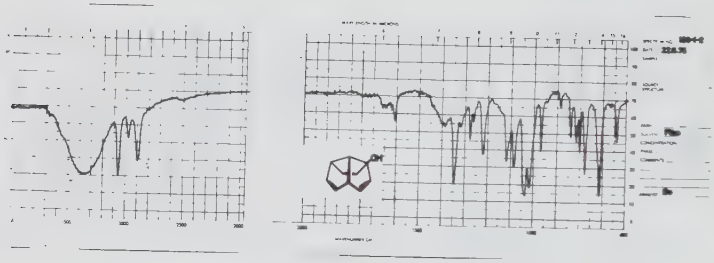


Abb. 43 : 1-Hydroxytriquinacen (92)

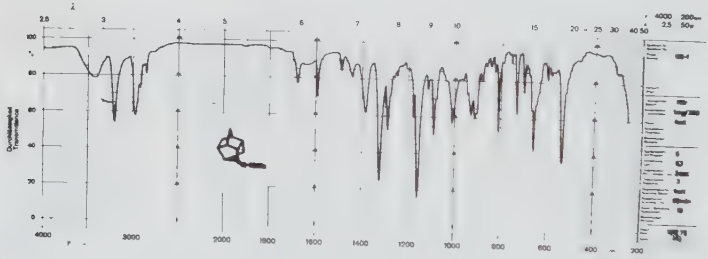


Abb. 44 : Tosylhydrazon von Tetracyclo[5.2.1.$o^{2,6}$.$o^{4,8}$]decan-5-on

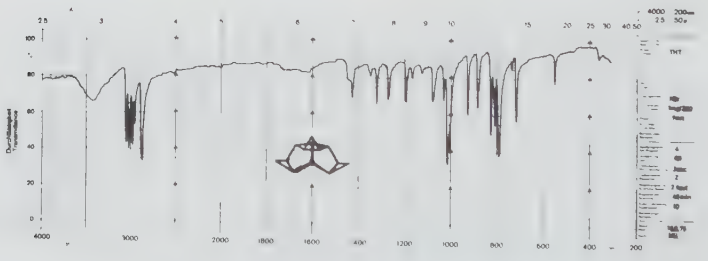


Abb. 45 : all-exo-Trishomotriquinacen (22a)

F. LITERATURVERZEICHNIS

1. N.C.Deno, "Enylic Cations" in "Carbenium Ions" Vol.2, 783 Wiley-Interscience New York 1970

2. R.S.Mullikan, Tetrahedron 1959, 68, 253

3. M.J.S.Dewar und H.N.Schmeising, Tetrahedron 1959, 166; 1960, 96

4. M.Simonetta und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 76, 18 (1954)

5. a) P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V.Hornung, Helv.Chim.Acta 52, 1745 (1969)

   b) E.Heilbronner und H.D.Martin, Helv.Chim.Acta 55, 1490 (1972)

6. C.F.Wilcox,jr., S.Winstein und W.G.McMillan, J.Am.Chem.Soc. 82, 5250 (1960)

7. a) W.G.Dauben und R.L.Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961)

   b) G.Haupp, Angew.Chem. 83, 361 (1971)

8. H.M.Frey, J.Chem.Soc. (London) 1964, 305

9. a) R.B.Woodward, T.Fukunaga und R.C.Kelly, J.Am.Chem.Soc. 86, 3162 (1964)

   b) T.Jacobsen, Acta Chem.Scand. 21 (1967), 2235; Chem.Scr. 1972, 2, 121

   c) A.de Meijere, D.Kaufmann und O.Schallner, Angew.Chem. 83, 404 (1971)

   d) C.Mercier, P.Soucy, W.Rosen und P.Deslongchamps, Synth.Comm. 3, 161 (1973)

   e) M.J.Wyvratt und L.A.Paquette, Tetrahedron Letters 2133 (1974)

10. A.de Meijere, D.Kaufmann und O.Schallner, Tetrahedron Letters 553 (1973)

11. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970

12. L.T.Scott und G.K.Agopian, J.Am.Chem.Soc. 96, 4325 (1974)

13. a) J.C.Bünzli, D.C.Frost und L.Weiler, Tetrahedron Letters 1159 (1973)

b) P.Bischof, D.Bosse, R.Gleiter, M.J.Kukla, A.de Meijer und L.A.Paquette, Chem.Ber. 108, 1218 (1975)

14. K.M.Harmon, "Cycloheptatrienylium (Tropenylium) Ions" in "Carbonium Ions" Vol.4, 1579 Wiley-Interscience 1973

15. a) S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 81, 6524 (1959)

b) S.Winstein und Sonnenberg, J.Am.Chem.Soc. 83, 3244 (1

c) S.Winstein, Quart.Reviews 23, 141 (1969)

16. a) P.Ahlberg, D.L.Harris, M.Roberts, P.Warner, F.Seibl, M.Sakai, D.Cook, A.Diaz, J.P.Dirlam, H.Hamberger und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 94, 7063 (1972)

b) P.Warner und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 93, 1289 (197

17. a) S.Winstein, M.Shatavsky, C.Norton und R.B.Woodward, J.Am.Chem.Soc. 77, 4183 (1955); S.Winstein und M.Shatavsky, J.Am.Chem.Soc. 78, 592 (1956)

b) S.Winstein, A.L.Lewin und J.C.Hande, J.Am.Chem.Soc. 2324 (1963)

18. a) M.Brookhart, A.Diaz und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 3133, 3135 (1966)

b) J.Tufariello, T.F.Mich und R.S.Lorence, Chem.Comm. 1967, 1202

19. C.U.Pittmann,jr., und G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 87, 2998, 5123 (1965)

20. P.v.R.Schleyer und V.Buss, J.Am.Chem.Soc. 91, 5880 (1969)

21. a) H.Tanida, T.Tsuji und T.Irie, J.Am.Chem.Soc. 89, 1953 (1967)

b) M.A.Battiste, C.L.Deyrup, R.E.Pincock und J.Haywood-Farmer, J.Am.Chem.Soc. 89, 1954 (1967)

22. R.S.Boikess und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 85, 343 (1963)

23. P.Bischof, R.Gleiter und E.Heilbronner, Helv.Chim.Act. 53, 1425 (1970)

24. E.L.Eliel, N.L.Allinger, S.J.Angyal, G.A.Morrison, "Conformational Analysis" S.193 Wiley-Interscience N.Y. 1965

25. R.B.Turner, Tetrahedron Letters 1965, 997; J.Am.Chem.Soc. 90, 4315 (1968)

26. a) H.E.Zimmermann und G.L.Grunewald, J.Am.Chem.Soc. 88, 163 (1966)

b) H.E.Zimmermann, R.W.Binkley, R.S.Givens und W.A.Sherwin, J.Am.Chem.Soc. 89, 3932 (1967)

c) H.E.Zimmermann, R.W.Binkley, R.S.Givens, G.L.Grunewald und M.A.Givens, J.Am.Chem.Soc. 91 3316 (1969)

27. a) R.S.Givens und W.F.Oettle, Chem.Comm. 1164 (1969)

b) W.G.Dauben, L.S.Kellogg, K.I.Seeman und W.A.Spitzer, J.Am.Chem.Soc. 92, 1786 (1970)

28. S.Hixson, J.Am.Chem.Soc. 94, 2507 (1972)

29. M.Jones,jr., und L.T.Scott, J.Am.Chem.Soc. 89, 150 (1967); M.Jones,jr., S.D.Reich und L.T.Scott, J.Am.Chem.Soc. 92, 3118 (1970)

30. M.Avram, E.Sliam und C.D.Nenitzescu, Justus Liebigs Am.Chem. 636, 184 (1960)

31. G.Schröder, J.F.M.Oth und R.Merenyi, Angew. Chemie 77, 774 (1965)

32. R.T.Seidner, N.Nakatsuka und S.Masamune, Can.J.Chem. 48, 187 (1970)

33. S.Loon und C.R.Ganz, Tetrahedron Letters 1968, 6275

34. J.H.Chesick, J.Am.Chem.Soc. 84, 3250 (1962)

a) P.K.Freeman und T.D.Ziebarth, J.Org.Chem. 38, 3635 (1973)

b) G.Kaupp und K.Krieger, Angew. Chemie 84, 719 (1972)

H.Hart und M.Kuzuya, J.Am.Chem.Soc. 96, 3709 (1974)

E.D.Stevens, P.Coppens, J.D.Kramer und L.A.Paquette, pers. Mitteilung

a) M.L.Halberstadt und J.P.Chesick, J.Am.Chem.Soc. 84, 2688 (1962)

b) D.B.Chesunt, S.Ferguson, L.D.Smith und N.A.Porter, Tetrahedron Letters 1972, 3713

c) Siehe auch loc.cit. (42)

J.A.Berson, W.Bauer, M.M.Campbell, J.Am.Chem.Soc. 92, 7515 (1970)

a) M.Jones,jr., J.Am.Chem.Soc. 89, 4236 (1967)

b) M.Jones,jr., S.D.Reich und L.T.Scott, J.Am.Chem.Soc. 92, 3118 (1970)

a) A.C.Cope und E.M.Hardy, J.Am.Chem.Soc. 62, 441 (1940)

b) R.Hoffmann und W.D.Stohrer, J.Am.Chem.Soc. 93, 6941 (1971)

c) L.Salem, Acc.Chem.Res. 4, 322 (1971)

d) A.Brown, M.J.S.Dewar und W.Schoeller, J.Am.Chem.Soc. 92 5516 (1970)

e) Zum Divinylcyclobutan: E.Vogel, K.-H.Ott und K.Gajek, Liebigs Ann.Chem. 644, 172 (1961)

S.Masamune, R.T.Seidner, H.Zenda, M.Wiesel, N.Nakatsuka und G.Bigam, J.Am.Chem.Soc. 90, 5286 (1968)

I.Hojo, R.T.Seidner und S.Masamune, J.Am.Chem.Soc. 92, 6641 (1970)

A.T.Balaban, Revue Roumaine de Chemie 11, 1097 (1966)

L.T.Scott und M.Jones,jr., Chem.Rev. 72, 181 (1972)

a) R.Reese, Angew.Chem. 87, 568 (1975)

b) F.S.Fawcett, Chem.Rev. 47, 219 (1950)

c) R.C.Fort,jr. und P.v.R.Schleyer, Advan. Alicyclic Chem. 1, 364 (1966)

d) G.Köbrich, Angew.Chem. 85, 494 (1973)

e) G.L.Buchanan, Chem.Soc.Rev. 3, 42 (1974)

67. K.B.Wiberg, Tetrahedron 21, 2749 (1965)

68. P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 92, 2377 (1970)

69. K.B.Wiberg, "Small Ring Bicyclo[N.M.O]alkanes" in "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. II, p.188, Academic Press N.Y. 1968

70. a) F.D.Mango und J.H.Schachtschneider, "Transition metals in homogeneous catalysis", Marcel Dekker 1971

b) L.A.Paquette, Synthesis 1975, 347 (1975)

71. P.G.Gassmann, T.J.Atkins und J.T.Lumb, J.Am.Chem.Soc. 94, 7757 (1972)

72. K.B.Wiberg und K.C.Bishop III, Tetrahedron Lett. 2727 (1973)

73. M.A.McKinney und S.K.Chou, Tetrahedron Lett. 1145 (1974)

74. L.Cassar, P.E.Eaton, J.Halpern, J.Am.Chem.Soc. 92, 6366 (1970)

75. R.Askani, Chem.Ber. 98, 3618 (1965)

76. M.Takahashi, Y.Kitahara, J.Murata und T.Nitta, Tetrahedron Lett. 1968, 3387

77. P.G.Sammes, "Photochemistry of the C-X-group in S. Patai" The Chemistry of the carbon-hologen bond", Part 2 S. 747 Wiley-Interscience New York 1973

78. a) R.N.Warrener und J.B.Bremner, Rev. pure appl. Chem. 16, 177 (1969)

b) W.L.Dilling, Chem.Rev. 66, 373 (1966)

c) R.Steinmetz, Fortschr.Chem.Forsch. 7, 445 (1967)

79. R.Kelly, Doktorarbeit Harvard University Cambridge, Mass. USA 1965

80. Siehe: W.Kirmse: "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge" Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969

81. H.M.Frey und A.W.Scaplehorn, J.Chem.Soc. A 1966, 968

82. R.A.Moss und J.R.Whittle, Chem.Comm. 341 (1969)

83. R.R.Sauers und T.R.Henderson, J.Org.Chem. 39, 1850 (1974)

84. P.K.Freeman und D.M.Balls, J.Org.Chem. 32, 2354 (1967)

85. E.Baggiolini, E.G.Herzog, S.Iwasaki, R.Schorta und K.Schaffner, Helv.Chim.Acta 50, 297 (1967)

86. E.Vogel und E.G.Wyes, Chem.Ber. 98, 3680 (1965)

87. L.A.Paquette, R.F.Davis und D.R.James, Tetrahedron Lett. 1615 (1974)

88. W.Kirmse, H.-J.Schladetsch und H.W.Bücking, Chem.Ber. 99, 2579 (1966)

89. a) R.C.Bingham und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 93, 3189 (1971)

b) C.A.Grob, K.Kostka und F.Kuhnen, Helv.Chim.Acta 53, 608 (1970)

90. P.Brenneisen, C.A.Grob, R.A.Jackson und M.Otka, Helv.Chim. Acta 48, 146 (1965)

91. G.A.Olah, J.R.Demember, A.Commeyras und J.L.Bribes, J.Am.Chem.Soc. 93, 459 (1971)

92. a) G.A.Olah und M.B.Comisarow, J.Am.Chem.Soc. 88, 1818 (1966)

b) V.A.Koptyug, I.S.Isaev und A.I.Rezvukhin, Tetrahedron Lett. 1967, 823

93. a) J.E.Williams,jr., R.Sustmann, L.C.Allen und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 91, 1037 (1969)

b) R.Sustmann, J.E.Williams, M.J.S.Dewar, L.C.Allen und

P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 91, 5350 (1969)

c) W.A.Lathan, W.J.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 93, 808 (1971)

d) W.A.Lathan, W.J.Hehre, L.A.Curtins und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 93, 6377 (1971)

94. O.Schallner, A.de Meijere und C.Weitemeyer, Angew.Chem. 84, 63 (1972)

95. Vergl. loc.cit. (94) Die Solvolysegeschwindigkeit von 1-Chlorbicyclo[2.2.2]octan ist nicht bekannt. Sie wurde aus dem 1-Bromderivat und dem Unterschied der bekannten Solvolysegeschwindigkeiten von tert-Butylchlorid und -bromid abgeschätzt.

96. E.Grunwald und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 70, 846 (1948)

97. P.D.Partlett und F.D.Greene, J.Am.Chem.Soc. 76, 1088 (1954)

98. P.Ahlberg, D.L.Harris, M.Roberts, P.Warner, P.Seidl, M.Sakai, D.Cook, A.Diaz, J.P.Dirlam, H.Hamberger und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 94, 7063 (1972); dort weitere Literatur

99. R.Gleiter, pers. Mitteilung

100. a) K.B.Wiberg, D.S.Connor, J.Am.Chem.Soc. 88, 4437 (1966)

b) A.A.Zavitsas, J.D.Blank, J.Am.Chem.Soc. 94, 4603 (1972)

101. C.Walling und W.Thaler, J.Am.Chem.Soc. 83, 3877 (1961)

102. a) E.Tobler, D.E.Battin und D.J.Forster, J.Org.Chem. 29, 2834 (1964)

b) P.K.Freeman und R.S.Raghavan, J.Org.Chem. 37, 3670 (1972)

103. a) T.D.Brown, Doktorarbeit University of Utah 1965

b) G.Miyazima, Y.Utsumi und T.Takuhashi, J.Phys.Chem. 73, 1370 (1969)

104. J.B.Stothers, "Carbon-13 NMR-Spektroskopy" Academic Press

N.Y. 1972 Seite 335

105. B.Aurivillius und G.Malmros, Acta Chem.Scand. 27, 3167 (1973)

106. N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys. 31, 768, 1471 (1959)

107. G.Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie"

108. D.M.Golden und S.W.Benson, Chem.Rev. 69, 125 (1969)

109. C.Rüchardt, Angew. Chemie 82, 845 (1970)

110. Siehe loc.cit. (107)

111. D.M.Golden, R.Walsh und S.W.Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 4053 (1965)

112. H.Günther: "NMR-Spektroskopie" S.176 Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973

113. S.Sternhell, Quart.Rev. 23, 236 (1969)

114. M.Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11 (1959); J.Am.Chem.Soc. 85, 2870 (1963)

115. A.B.Thomas und E.G.Rochow, J.Am.Chem.Soc. 79, 1843 (1957)

116. I.T.Jacobsen, Chem.Scr. 2 (1972) 3, 127

117. L.A.Paquette, pers. Mitteilung

118. I.T.Jacobsen, Chem.Scr. 1974, 5, 174

119. a) D.A.Knecht, J.Am.Chem.Soc. 95, 7933 (1973)

b) F.A.L.Anet und F.Leyendecker, J.Am.Chem.Soc. 95, 156 (1973)

120. A.Streitwieser,jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley N.Y. 1961 S.90

121. H.Oediger, H.Kabbe, F.Möller und K.Eiter, Chem.Ber. 99, 2012 (1966)

122. K.B.Wiberg, R.K.Barnes und J.Albin, J.Am.Chem.Soc. 79,

4994 (1957)

123. A.C.Cope und E.R.Trumbull, Org. Reactions 11, 361 (1960)

124. G.A.Olah, G.L.Liang, J.R.Wiseman,jr. und J.A.Chong, J.Am.Chem.Soc. 94, 4927 (1972)

125. T.S.Sorensen, "Dienylic and Polyenylic Cations" in "Carbonium Ions" Vol. II, Wiley-Interscience N.Y. 1970

126. P.M.Henrichs und P.E.Peterson, J.Am.Chem.Soc. 95, 7449 (1973)

127. S.P.McManus und P.E.Peterson, Tetrahedron Lett. 32, 2753 (1975)

128. G.A.Olah, J.M.Bollinger, J.Brinich, J.Am.Chem.Soc. 90, 6988 (1968)

129. G.A.Olah und M.B.Comisarow, J.Am.Chem.Soc. 88, 4422 (1966)

130. G.A.Olah, W.S.Tolgyesi, S.J.Kuhn, M.E.Moffatt, I.J.Bastien und E.E.Baker, J.Am.Chem.Soc. 85, 1328 (1963)

131. E.Heilbronner und H.Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968 S.92

132. G.A.Olah, P.R.Clifford, Y.Halpern und R.G.Johanson, J.Am.Chem.Soc. 93, 4219 (1971)

133. J.B.Stothers, "C-13-NMR-Spektroscopy", Academic Press N.Y. 1972

134. V.Koptyug, A.Rezvukhin, E.Lippmaa und T.Pehk, Tetrahedron Lett. 4009 (1968)

135. G.A.Olah, R.H.Schlosberg, R.D.Porter, Y.K.Mo, D.P.Kelly und G.D.Mateescu, J.Am.Chem.Soc. 94, 2034 (1972)

136. Siehe loc.cit. (16)

137. G.Fraenkel, R.E.Carter, A.McLachlan und J.H.Richards, J.Am.Chem.Soc. 82, 5846 (1960)

138. J.I.Musher, J.Chem.Phys. 37, 34 (1962)

139. H.Hogeveen und C.J.Gassbeek, Rec.Trav. Pays-Bas 88, 1305

140. G.A.Olah und J.Lukas, J.Am.Chem.Soc. 90, 933 (1968)

141. L.A.Paquette, G.V.Meehan und S.J.Marshall, J.Am.Chem.Soc. 91, 6779 (1969)

142. a) R.C.Bingham und P.v.R.Schleyer, Tetrahedron Lett. 23 (1971)

b) J.W.Baum und C.D.Gutsche, J.Org.Chem. 33, 4312 (1968)

143. a) P.D.Bartlett, F.E.Condon und A.Schneider, J.Am.Chem. Soc. 66, 1531 (1944)

b) G.A.Olah und J.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 93, 1256 (1971)

144. G.A.Olah, W.S.Tolgyesi, S.J.Kuhn, M.E.Moffatt, I.J.Bastien, und E.Baker, J.Am.Chem.Soc. 85, 1328 (1963)

145. T.N.Huang, Diplomarbeit, Göttingen 1976

146. R.B.Woodward und T.J.Katz, Tetrahedron 5, 70 (1959)

147. C.W.Woodworth, V.Buss und P.v.R.Schleyer, Chem.Comm. 1968, 569

148. N.C.Deno und D.L.Lincoln, J.Am.Chem.Soc. 88, 5357 (1966)

149. M.Charton "Olefinic Properties of Cyclopropanes" in "The Chemistry of Alkanes" Vol.2, 511 Interscience Publ.1 Lond.

150. C.F.H.Tipper, J.Chem.Soc. 2045 (1955)

151. E.Goldish, J.Chem.Educ. 36, 408 (1959)

152. K.B.Wiberg und B.J.Nist, J.Am.Chem.Soc. 83, 1226 (1961)

153. a) N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys. 31, 768 (1959)

b) J.J.Burke und P.C.Lauterbur, J.Am.Chem.Soc. 86, 1870 (1964)

154. A.D.Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)

155. C.A.Coulson und W.E.Moffit, J.Chem.Phys. 15, 151 (1941); Phil.Mag. 40, 1 (1949)

156. a) H.Prinzbach, W.Eberbach und G.von Veh, Angew.Chem. 77, 454 (1965)

b) P.K.Freeman, D.K.Kuper und V.N.Mallikarjuna Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301

157. H.Prinzbach, M.Klaus und W.Mayer, Angew.Chem. 81, 902 (1969)

158. Zur Übersicht: D.Wendisch, "Carbocyclische Dreiringverbindungen in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Band 4/3, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1971

159. W.v.E.Doering und W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)

160. K.Tori und K.Kitahonoki, J.Am.Chem.Soc. 87, 386 (1965)

161. Siehe loc.cit. (36) S. 115

162. H.E.Simmons und R.D.Smith, J.Am.Chem.Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959)

163. J.M.Denis, C.Girard und J.M.Conia, Synthesis 1972, 549

164. L.A.Paquette, pers. Mitteilung

165. R.R.Sauers, W.Schinski und M.M.Mason, Tetrahedron Lett. 4763 (1967)

166. H.Prinzbach und W.Eberbach, Chem.Ber. 101, 4083 (1968)

167. J.Newham, Chem.Rev. 63, 123 (1963)

168. a) A.P.G.Kieboom, A.J.Breijer und H.van Bekkum, Rec.Trav. Chim. Pays-Bas 93 (1974) 7, 186

b) Siehe auch loc.cit. (147)

169. a) P.Radlick und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 85, 344 (1963)

b) K.G.Untch, J.Am.Chem.Soc. 85, 345 (1963)

c) K.G.Untch und R.J.Kurland, J.Am.Chem.Soc. 85, 346 (1963)

170. W.R.Roth, W.B.Bang, P.Goebel, R.L.Sass, R.B.Turner und A.P.Yu, J.Am.Chem.Soc. 86, 3179 (1964)

171. P.Bischof, R.Gleiter und E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 53, 1245 (1970)

172. a) T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933)

b) W.G.Richards, J.Mass.Spectrom.Ion Physics 2, 419 (1969)

173. R.Kelly, Doktorarbeit Harvard University, Cambridge Mass. USA 1965

174. R.Gleiter, E.Heilbronner, V.Hornung und A.de Meijere in Vorbereitung

175. E.Heilbronner, R.Gleiter, T.Hoshi und A.de Meijere, Helv.Chim.Acta 56, 1594 (1973)

176. H.Basch, M.B.Robin, N.A.Kuebler, C.Baker und D.W.Turner, J.Chem.Phys. 51, 52 (1969)

177. D.Peters, J.Chem.Soc. 1761 (1959)

178. E.Buchta und S.Billenstein, Liebigs Ann.Chem. 702, 51 (1967)

179. D.Bosse und A.de Meijere, Angew. Chem. 86, 706 (1974)

180. G.O.Schenck und R.Steinmetz, Chem.Ber. 96, 520 (1963)

181. K.Takeda und H.Minato, Tetrahedron Lett. 33 (1960)

182. W.v.E.Doering und C.H.DePuy, J.Am.Chem.Soc. 75, 5955 (1953)

183. C.H.DePuy und B.W.Pouder, J.Am.Chem.Soc. 81, 4629 (1959)

184. B.Sasz, A.St.Pfau und Pl.A.Plattner, Helv.Chim. Acta 20, 469, 471 (1937)

185. W.R.Bamford und T.S.Stevens, J.Chem.Soc. (London) 1952, 4735

186. G.A.Olah, J.J.Svoboda, A.T.Ku, Synthesis 1973, 492

187. R.C.Fort und R.v.R.Schleyer, J.Org.Chem. 30, 789 (1965)

188. D.Bosse und A.de Meijere, Tetrahedron Lett. 871 (1975)

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren und Dozenten

Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Erdmann, Dr. Glemser, Dr. Gründig, Dr. Haas, Dr. Hilsch, Dr. Kutzelnigg, Dr. Lackner, Dr. Lüttke, Dr. de Meijere, Dr. Richtering, Dr. Schäfer, Dr. Schöllkopf, Dr. Schwarzmann, Dr. Spiteller, Dr. Wagner, Dr. Zeeck und Dr. Ziegler.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Lüttke für die Förderung meiner Arbeit.

Für die Aufnahme von Massenspektren danke ich Herrn Professor Dr. Spiteller, Herrn Dr. Remberg und Herrn Kohl.

Frau Salkowski, Frl. Drewke, Herrn Leonhardt und Herrn Professor Dr. Lackner möchte ich für die Messung der zahlreichen ^{1}H-NMR-Spektren danken, Herrn Beller für die Ausführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Braun, Darmstadt und Herrn Dr. Schallner für die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Messungen und Herrn Professor Dr. Gleiter für die Aufnahme der Photoelektronenspektren.

Bei Frl. Wosniak möchte ich mich herzlich für die Sorgfalt beim Abschreiben des Manuskriptes bedanken.

Lebenslauf

Am 9.2.1948 wurde ich als Sohn des Küchenchefs Alfred Bosse und seiner Ehefrau Anni, geb. Jahns, in Göttingen geboren.

Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Volksschule und anschließend das Neue Gymnasium in Göttingen. Mit dem Abitur schloß ich 1967 den Schulbesuch ab. Nach meinem Wehrdienst von Juli 1967 bis September 1968 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität zu Göttingen im Fach Chemie und legte am 27.4.1971 die Diplomvorprüfung ab. Von Mai 1971 bis Juni 1972 fertigte ich unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof.Dr.A. de Meijere die Diplomarbeit mit dem Titel "Darstellung und Eigenschaften einiger neuer Modellverbindungen zum Studium der Wechselwirkung zwischen Dreiringen" an. Am 7.7.1972 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab. Seit Oktober 1972 arbeite ich an meiner Doktorarbeit.

Für die ersten zweieinhalb Jahre erhielt ich ein Promotionsstipendium aufgrund des Graduiertenförderungsgesetzes. Seit dem 1.2.1975 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Organisch-Chemischen Institut tätig.

Seit Juni 1974 bin ich mit der Dipl.-Chemikerin Angelika Bosse, geb. Huppertz, verheiratet.